Cycloadditionen an polare Allene

Dietrich Lach

1972

Cycloadditionen an polare Allene

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Dietrich Lach

aus

Prag

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Gerhard Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1972

Satz und Druck: Steinbauer & Rau, 8 München 40

Meinen Eltern und meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1969 bis Juli 1972 am Institut für organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

danke ich herzlich für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für die stets erwiesene persönliche Förderung.

Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner und Herrn Dr. Ernst Oeser bin ich für die Überlassung der Ergebnisse ihrer noch unveröffentlichten Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Meinen Arbeitskreiskollegen gilt mein Dank für viele anregende Diskussionen.

Dankbar erwähnen möchte ich die eifrige und geschickte Mitarbeit von Fräulein Hannelore Steyding, Fräulein Ulrike Schwarz und Herrn Rupert Maier [+)].

Für die Aufnahme der Spektren und die Anfertigung der Analysen möchte ich den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors Dank sagen.

[+)] verstorben am 29.5.1972

A. Einleitung und Aufgabenstellung

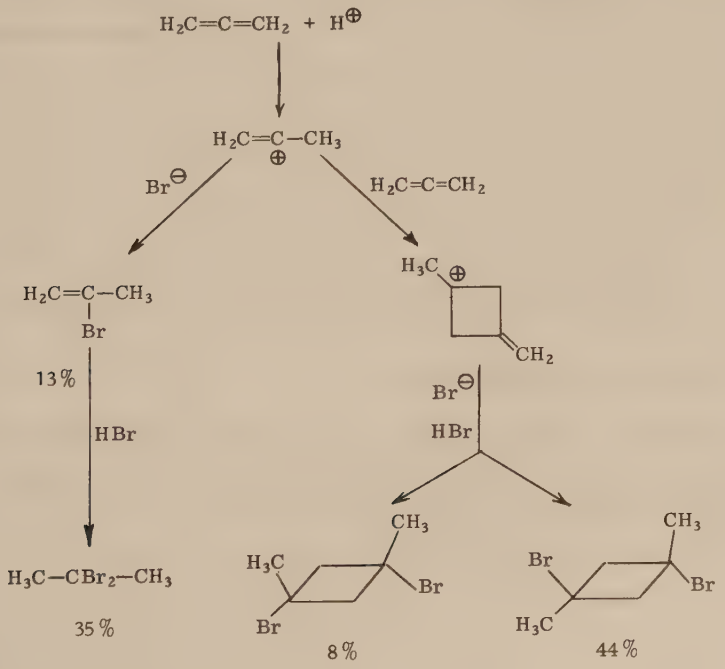
Während die Substanzklasse der Acetylene als sehr gut untersucht gelten kann [1], gehören die zu ihnen isomeren Allene zu jenen Verbindungen, die bisher relativ wenig bearbeitet worden sind. Erst 1936 bestätigten P. Maitland und W.H. Mills [2] die aus dem van't Hoffschen Tetraedermodell abzuleitende Tatsache der optischen Isomerie eines Allens der allgemeinen Formel

$$R_1R_2C{=}C{=}CR_1R_2$$

Hierdurch war gleichzeitig bewiesen, daß die beiden π-Bindungen der Allene aufeinander senkrecht stehen.

Erst Anfang der sechziger Jahre wurden die Umsetzungen der Allene genauer untersucht. Mehrere Autoren bearbeiteten einige einfache Reaktionen. K. Griesbaum [3,4] konnte zeigen, daß sich bei der Behandlung von Allen mit Bromwasserstoffsäure bei -70^0C im Dunklen neben 2-Brompropen und 2.2-Dibrompropan auch cis- und trans-1.3-Dibrom-1.3-dimethylcyclobutan bilden. Alle vier Produkte sind das Ergebnis eines terminalen Angriffs eines Protons unter Bildung eines Vinylkations, wie das folgende Schema verdeutlicht.

Schema 1

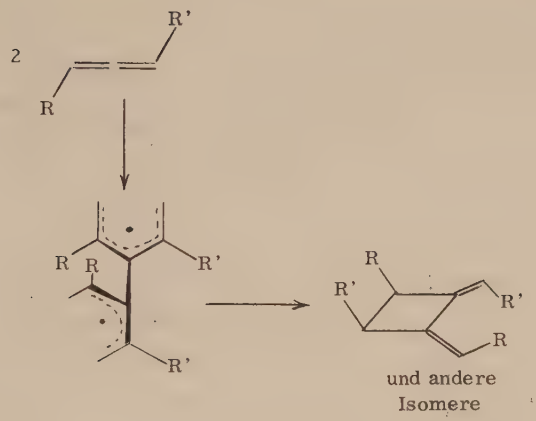


Mit zunehmender Substitution des Propadiens durch Alkylgruppen wird bei der Protonierung immer mehr das zentrale Kohlenstoffatom bevorzugt, unter Bildung des Allylkations, wie T.L. Jacobs und R.M. Johnson [5] fanden. Die Allene können also als ambidente Verbindungen angesehen werden, was ihre Reaktionen besonders interessant erscheinen läßt. Die Mehrzahl der elektrophilen Reagenzien, wie die Halogene [6], Sulfenylchloride [7] und Quecksilber(II)-Salze [8] greifen im Normalfall das mittlere Kohlenstoffatom an.

Die Additionsrichtung der Radikale scheint wenigstens zum Teil von ihrem elektrophilen Charakter abzuhängen. Trifluormethylradikale greifen ausschließlich terminal an [9,10]. Das nukleophilere Methylradikal addiert sich dagegen an den zentralen Kohlenstoff. Thiyl [11,12] und Bromradikale [13,14,15] beschreiten beide Wege. Es sei allerdings nicht verschwiegen, daß sich das nukleophile R_3Sn-Radikal nicht ausschließlich an das mittlere Kohlenstoffatom addiert, wie man nach dem bisher Gesagten meinen könnte. Man findet in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des eingesetzten Allens auch Produkte, die durch den Angriff auf die endständigen Kohlenstoffatome gebildet wurden [16].

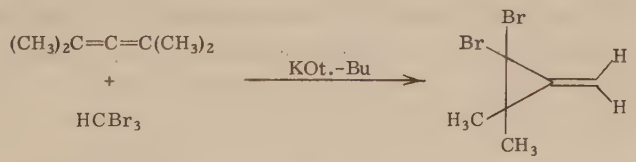
In den letzten Jahren fand vor dem Hintergrund der von R.B. Woodward und R.Hoffmann [17] aufgestellten Regeln die Dimerisierung der Allene großes Interesse. Wie Dehmlow [18] fand, ist die Dimerisierung von 1.3-Diphenylallen kein synchroner ($\pi^{2s} + \pi^{2a}$) Prozeß. Bei der Dimerisierung von optisch aktivem 1.3-Diphenylallen nahm der Drehwert der Reaktionslösung nach einem Zeitgesetz der 2. Ordnung ab. Die Reaktionsprodukte waren optisch inaktiv. Zurückgewonnenes Ausgangsmaterial hatte unveränderte Aktivität. Da die Abnahme des Drehwertes im Verlaufe der Dimerisierung auftrat, ist für diese Reaktion ein Zwischenprodukt — wahrscheinlich ein Diradikal — zu fordern. Dai und Dolbier [145] sowie Moore [146] untersuchten den sekundären Isotopeneffekt bei der Dimerisierung zahlreicher weiterer Allene. Ihre neuesten Arbeiten lassen ebenfalls ein Diradikal als Zwischenstufe vermuten.

In einer Reihe von Arbeiten [19] wurde versucht, die Struktur dieses Radikals zu klären. Bei Allenen, die große Gruppen tragen, bilden sich vorzugsweise die Dimeren, in denen die größte sterische Hinderung dieser Substituenten auftritt [20].



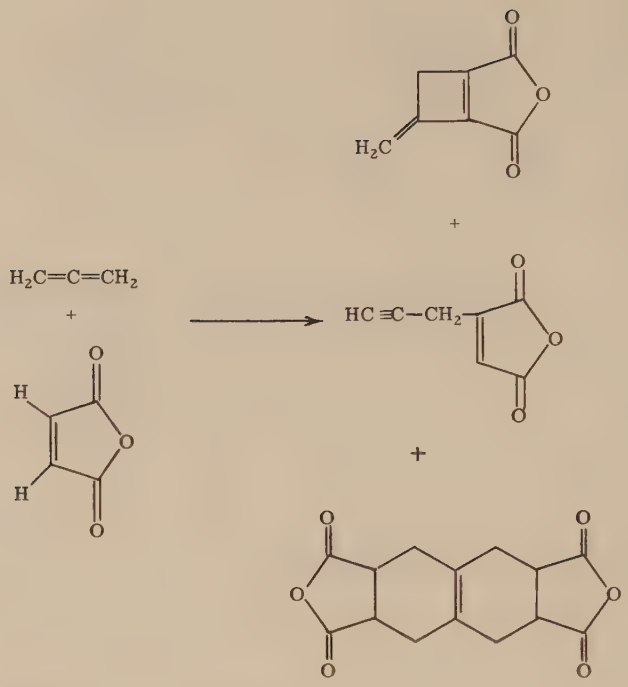
Die Autoren glauben, dieses Ergebnis am besten unter der Annahme eines 2.2'-Bis-(allyl)-Diradikals interpretieren zu können, dessen Molekülhälften zueinander senkrecht stehen. Das in dieser Konfiguration sterisch am wenigsten gehinderte Diradikal ergibt beim Ringschluß das vorzugsweise gefundene Isomere mit der größten Hinderung.

Die wichtigsten Klassen der Cycloadditionen [21] sind auch bei Umsetzungen mit Allenen verwirklicht worden. W.J. Ball und S.R. Landor [22] setzten 1961 3-Methylbutadien(1.2) und höher substituierte Allene mit Bromoform in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat um. In einer (1+2)-Cycloaddition erhielten sie Methylencyclopropane:



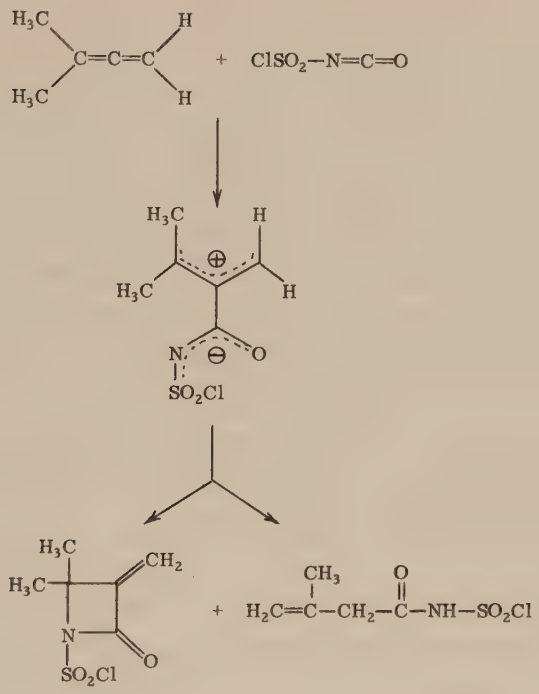
Als am besten untersuchte (2+2)-Cycloaddition ist die Dimerisierung schon ausführlich diskutiert worden.

Cripps et al. [23] studierten die Reaktionen von elektronenarmen Olefinen mit Allenen bei 150-200°C. In allen Fällen isolierten sie Methylencyclobutane in 10-60% Ausbeute. Daneben konnten auch Substitutionsprodukte und Octahydronaphthaline isoliert werden. Letztere leiten sich möglicherweise vom Dimeren des Allens ab, das während der Reaktion entsteht.

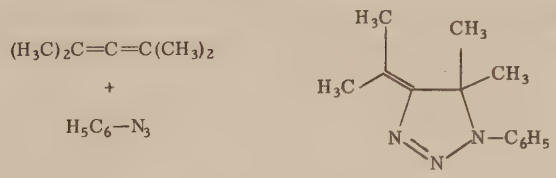


Auch die Heterokumulene [24,25,26] ordnen sich in den bisher untersuchten Beispielen diesem Reaktionstyp unter. Sulfonylisocyanate [24,25] liefern dabei 3-Methylenazetidinone(2)

J.F. Moriconi [24] fand daneben noch ein Substitutionsprodukt, als er Chlorsulfonylisocyanat mit Allenen umsetzte. Er wertete diesen Befund als Hinweis auf ein dipolares Zwischenprodukt.



Von den nicht sehr zahlreichen Beispielen seien noch je eine (2+3)- und eine (2+4)-Cycloaddition erwähnt. Bleiholder und Shechter [27] setzten Phenylazid mit Tetramethylallen um und erhielten 4-Isopropyliden-5.5-dimethyl-1-phenyl-Δ^2-1.2.3-triazolin.



Besonders leicht - schon bei Raumtemperatur - reagiert 1-Carboxyallen mit Cyclopentadien zu einem Diels-Alder-Addukt [28].

Im Anschluß an frühere Arbeiten [29,30,31,32,44] sollten nun Cycloadditionen an polare Allene durchgeführt werden. Das Ziel war dabei die Isolierung oder der spektroskopische Nachweis dipolarer Zwischenprodukte, deren Struktur und Reaktionen untersucht werden sollten.

R. Gompper und W. Elser [29,67] hatten zeigen können, daß die bei der Umsetzung von einfachen Keten-S,N-Acetalen mit Schwefelkohlenstoff entstehenden Dipole wertvolle Ausgangsprodukte für Heterocyclen-Synthesen sind.

Später gelang es R. Gompper und B. Wetzel [30,44] dieses Syntheseprinzip zu erweitern, indem die Keten-S,N-Acetale durch Enamine ersetzt wurden. Außerdem konnte festgestellt werden, daß die intensive Farbe der Dipole auf einer "charge-transfer"-Wechselwirkung der beiden Ladungszentren beruht, die eine zusätzliche Stabilisierung bedeutet.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnten R. Gompper und H.J. Müller [31,44] auch bei Umsetzungen von elektronenarmen Doppelbindungssystemen mit elektronenreichen Olefinen Dipole isolieren.

Schließlich gelang es R. Gompper und G. Hultzsch [32,44], sogar bei den Reaktionen polarer Diene mit polaren Olefinen solche Zwischenprodukte zu fassen und zu cyclisieren.

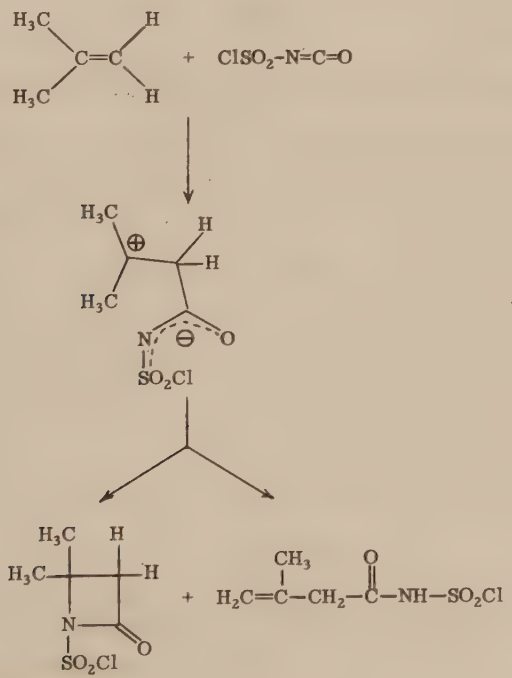
B. Allgemeiner Teil

I. Cycloadditionen an elektronenreiche Allene

1. Schwefelsubstituierte Allene

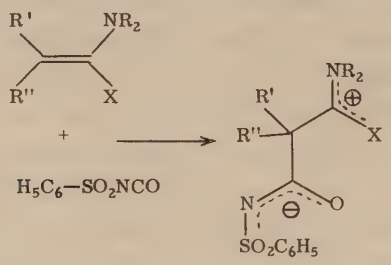
1.1 Umsetzungen mit Sulfonylisocyanaten

Sulfonylisocyanate gehören zu den reaktionsfähigsten Elektrophilen. Sie cycloaddieren sich leicht an Olefine, Diene, Acetylene und Allene [33,34]. Das umfangreiche experimentelle Material legt einen zweistufigen dipolaren Mechanismus für diese Reaktionen nahe. Die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Chlorsulfonylisocyanat (CSI) an 2-Äthylhexen(1) vergrößert sich um den Faktor $2 \cdot 10^4$, wenn man von n-Hexan als Lösungsmittel zu Nitromethan übergeht [35]. Auch die Anlagerungsrichtung steht mit diesem Mechanismus in Einklang. Bei unsymmetrisch substituierten Mehrfachbindungen bildet sich immer der Dipol, in dem die positive Ladung am besten stabilisiert wird [34]. Auch das häufige Auftreten von Substitutionsprodukten deutet auf dipolare Zwischenprodukte. Besonders eindrucksvoll ist in diesem Zusammenhang die Umsetzung von CSI mit Isobuten [36]:



Trotz des sehr wahrscheinlich zweistufigen Verlaufs sind die Cycloadditionen mit CSI in hohem Maße stereoselektiv. Im Normalfall liegt der Wert bei über 90% [34]. Effenberger und Mitarbeiter [37] wiesen Ähnliches für die Addition von p-Tosylisocyanat an Enoläther nach.

Der direkte Nachweis dipolarer Produkte gelang B. Wetzel [30] bei Umsetzungen elektronenreicher Doppelbindungssysteme mit Benzolsulfonylisocyanat:



R, R', R'' = Alkyl

X = SR, Alkyl

Die isolierten Dipole zeichnen sich durch außergewöhnliche Stabilität aus.

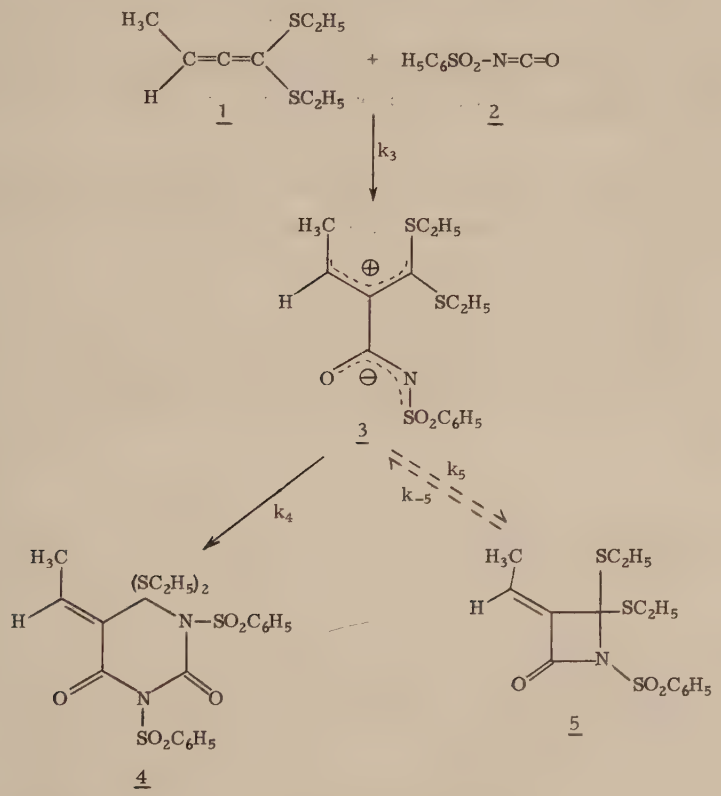
Auf Grund des bisher Gesagten konnte erwartet werden, daß die Sulfonylisocyanate auch bei den Reaktionen der elektronenreichen Allene die idealen Reagenzien sein müßten, um das Verhalten und die Struktur dipolarer Zwischenprodukte zu studieren.

Zunächst wurde 1.1-Bisäthylthiobutadien(1.2) 1 eingesetzt. Diese Verbindung war von Arens et al. [38] durch Isomerisierung von 1.1-Bisäthylthiobutin(2) erhalten worden. Man konnte davon ausgehen, daß dieses neue Allen ähnlich reaktiv sein würde, wie die schon länger bekannten Ketenmercaptale [39]. 1.1-Bisäthylthioäthylen liefert mit Diphenylketen und Phenylisocyanat Substitutionsprodukte [40]. Bei 1 besteht die Möglichkeit der Tautomerie nicht, da bei der Ablösung des Protons vom C^3 des kationischen Teils des Dipols 3 (Schema II, S. 9) ein sicher sehr energiereiches Allylcarben entstehen würde.

Tropft man zu einer Lösung von Benzolsulfonylisocyanat 2 in abs. Äther bei -20^0C unter Rühren eine ätherische Lösung von 1 und erwärmt anschließend auf Raumtemperatur, so kristallisiert nach etwa 4 Stunden ein farbloses Produkt aus. Die Elementar-Analyse beweist, daß ein 2 : 1-Addukt vorliegt.

Das IR-Spektrum zeigt zwei intensive Banden bei 1729 und 1690 cm^{-1}. Es liegt also eine Sechsringstruktur vor. Weitere Informationen liefert das NMR-Spektrum, aufgenommen in $CDCl_3$: 8.77 τ (T/6H), 8.48 τ (D/3H), 7.00 τ (Q/4H), 3.72 τ (Q/1H), 2.39 τ u. 1.91 τ (M/10H). Der Wert für das vinylische Proton liegt mit 3.72 τ im erwarteten Bereich. Recht hoch ist dagegen der τ-Wert für das Signal der Methylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung mit 8.48 τ.

Schema II:



Bekanntlich besitzen Carbonylgruppen einen Anisotropieeffekt [41,42], der in Ringsystemen mit exocyclischen Doppelbindungen [41,43] zu niedrigen τ-Werten jener Protonen führt, die zur Carbonylgruppe cis-ständig sind. Der hohe Wert von 8.48 τ besagt also, daß die Methylgruppe sich in trans-Stellung zur Carbonylfunktion befindet, wie dies in

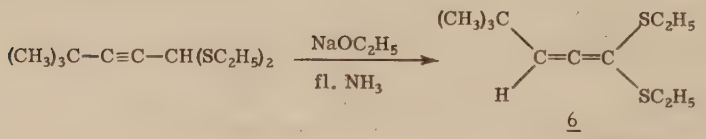
Formel 4 des Schemas II dargestellt ist. Es sei hinzugefügt, daß die getroffene Zuordnung auf der Grundlage der von ApSimon et al. [147] vertretenen Theorie nicht so sicher erscheint, wie es die Beispiele erwarten lassen, die im Literaturzitat 41 erwähnt sind.

Auf Grund der vielfältigen Erfahrungen mit 1.4-dipolaren Cycloadditionen [30,44,45,46,47,48] deren zweiter, zum Endprodukt führender Schritt die Reaktion eines primär gebildeten 1.4-Dipols mit einem zweiten Molekül einer elektrophilen Komponente ist, wird der in Schema II dargestellte Mechanismus für die Bildung von 4 vorgeschlagen.

Die folgenden Versuche hatten zwei Ziele. Einmal sollte das Schema II durch weitere Experimente gestützt werden, zum anderen sollte die Struktur des Dipols 3 geklärt werden.

Alle Bemühungen, 3 oder 5 zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl. Anscheinend ist k_4 so viel größer als k_3 und k_5, daß 3 und 5 niemals in nennenswerter Konzentration auftreten.

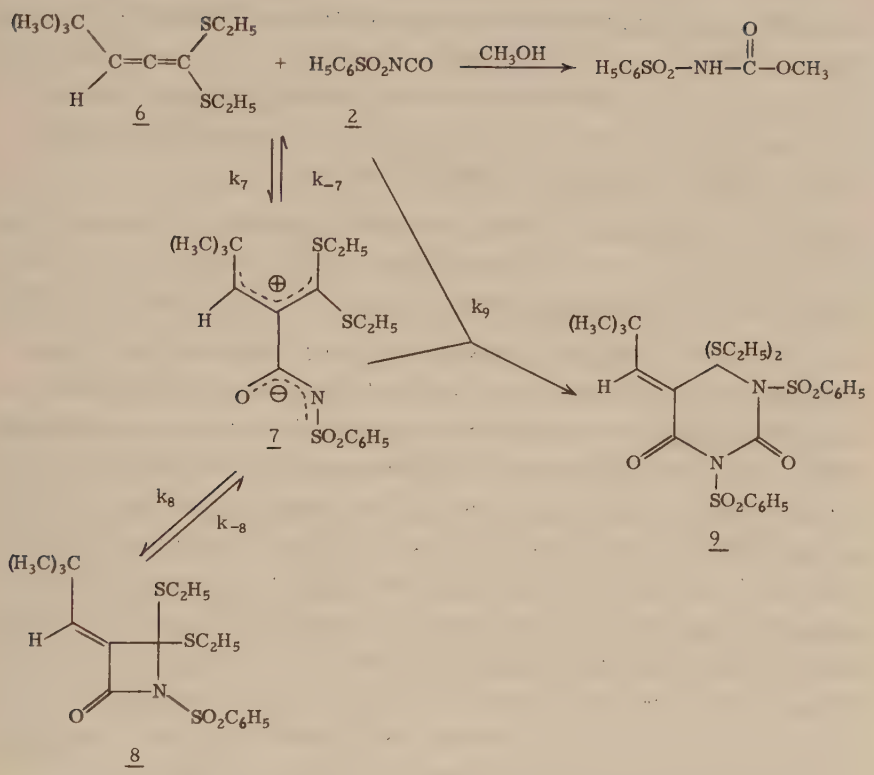
Bekanntlich stabilisieren große Substituenten wie die tert.-Butylgruppe kleine Ringe besonders gut. Es wurde deshalb 1.1-Bisäthylthio-4.4-dimethylpentadien(1.2) 6 analog der Methode von Arens et al. [38] aus 1.1-Bisäthylthio-4.4-dimethylpentin(2) [49] dargestellt:



6

6 reagierte bei -20°C in abs. Äther oder abs. Acetonitril mit 2 zu einem einzigen Produkt, wie dünnschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Dieses neue Produkt 8 konnte in 75% Ausbeute rein isoliert werden; es erwies sich als 1:1-Addukt. Das IR-Spektrum von 8 zeigt eine intensive Bande bei 1780 und eine schwächere bei 1675 cm^{-1}. Es war also tatsächlich gelungen, das β-Lactam 5 des Schemas II durch Einführung der tert.-Butylgruppe zu stabilisieren.

Schema III



Das NMR-Spektrum von 8 in CCl_4 zeigt Signale bei 8.92 τ (T/6H), 8.75 τ (S/9H), 7.41 τ (M/4H), 3.70 τ (S/1H), 2.42 τ u. 1.85 τ (M/5H).

Für eine vinylische tert.-Butylgruppe ist ein Wert von 8.4-8.9 τ [50] zu erwarten. Das beobachtete Signal liegt mit 8.75 τ im oberen Drittel dieses Bereichs, obwohl die Doppelbindung mit einer Carbonylgruppe konjugiert ist. Das Signal für das vinylische Proton besitzt praktisch denselben Wert wie das entsprechende Signal der Verbindung 4. Beide Beobachtungen stützen den Strukturvorschlag für 8 (Schema III s.o.) mit cis-Stellung des vinylischen Protons zur Carbonylgruppe.

Mit 8 stand eine Substanz zur Verfügung, die es erlaubte, das Schema II weiter zur prüfen. Mit 2 reagierte 8 in CH_3CN bei Raumtemperatur wie gefordert zu einem 1:1-Addukt 9 (Schema III), dessen Struktur durch das IR-Spektrum mit intensiven Banden

bei 1725 und 1687 cm^{-1} belegt wird. Die Signale des NMR-Spektrums von 9 in $CDCl_3$ liegen bei 8.85 τ (9H/S), 8.60 τ (6H/T), 7.00 τ (4H/M), 3.79 τ (1H/S), 2.40 τ u. 1.84 τ (10H/M).

Aus diesen Werten folgt ebenso wie für die Verbindungen 4 und 8 eine cis-Stellung des vinylischen Protons zur Carbonylfunktion. Dünnschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch wurde kein anderes Isomeres gefunden.

Stellt man die Erfassungsgrenzen der spektroskopischen Methode in Rechnung, so muß sich 9 ebenso wie 4 und 8 mit einer Stereoselektivität von mindestens 95% gebildet haben. Dies steht im Einklang mit den schon zitierten [34,37] Ergebnissen anderer Autoren.

Die Frage, warum in allen drei Produkten - 4, 8 und 9 - die Alkylgruppe trans zur Carbonylfunktion steht, kann nur spekulativ beantwortet werden. Modellbetrachtungen zeigen, daß die Methyl- und die tert.-Butylgruppe die Allengruppierung gerade in der Ebene der π-Orbitale der Bindung C^1-C^2 abschirmen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe reichen bis zum C^2, während die tert.-Butylgruppe praktisch den ganzen Raum bis zu den Schwefelatomen ausfüllt. Der Angriff des Benzolsulfonylisocyanats auf C^2 wird durch beide Alkylgruppen also stark behindert. Allerdings könnte im Dipol noch eine Isomerisierung eintreten. Wie Olah et al. [51] fanden, beträgt die freie Aktivierungsenergie der Rotation für methylsubstituierte Allyl-Kationen im Durchschnitt 20 kcal/Mol, und selbst für das Tetramethoxyallyl-Kation gibt R.W. Hoffmann [52] einen Wert von 12.7 kcal/Mol bei -20°C an. Bei schnellem Ringschluß des Dipols dürften Energiebeträge dieser Größenordnung die beobachtete Stereoselektivität erklären.

Durch die Bildung von 9 aus 8 und 2 war es gelungen, präparativ die zweistufige Bildungsweise eines 1:2-Adduktes aus 1.1-Bisäthylthioallen und Benzolsulfonylisocyanat zu verwirklichen. Hierdurch erhält das Schema II eine starke experimentelle Stütze.

Einen weiteren Einblick in das Reaktionsgeschehen erhält man, wenn von einer in CD_3CN gelösten Probe von 8 im Verlaufe einiger Tage mehrmals ein NMR-Spektrum aufgenommen wird. Neben dem Signal des Vinylprotons im β-Lactam 8 bei 3.52 τ wachsen allmählich zwei neue Signale bei 3.84 τ und 4.44 τ empor. Ersteres ist 9, letzteres dem freien Allen zuzuordnen. Nach einer Woche beginnt 9 aus der Lösung auszukristallisieren, so daß diese Verbindung leicht anhand des IR-Spektrums und des Schmelzpunktes identifiziert werden konnte. Diese Beobachtung belegt das in Acetonitril voll eingestellte Gleichgewicht zwischen 2, 6 und 8, wie es in Schema III dargestellt ist.

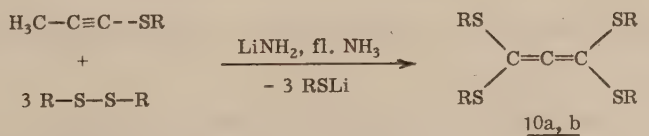
Das im Verlaufe der Zeit freiwerdende 2 dient dabei als Abfänger für den Dipol 7. Da 2 und 7 jedoch nach Auskunft der Spektren nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen können, muß k_9 einen besonders großen Wert haben, was mit den fehlgeschlagenen Versuchen, 3 und 5 (Schema II) nachzuweisen, in Einklang steht.

Um Schema III vollständig zu beweisen, fehlt noch der Nachweis von freiem Benzolsulfonylisocyanat. Dieser gelang durch Lösen von 8 in Methanol und Abfangen von freiem 2 durch das Lösungsmittel. Das Urethan wurde dünnschichtchromatographisch identifiziert.

Schließlich bleibt noch der Beweis für den Dipol 7. Wegen seiner Instabilität konnte er nicht direkt nachgewiesen werden. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß sich aus 8 im polaren Lösungsmittel CD_3CN 9 bildet, nicht jedoch im unpolaren Lösungsmittel Benzol-d_6. Diese für Reaktionen mit polaren Zwischenprodukten typische Lösungsmittelabhängigkeit ist ein Hinweis auf den Dipol 7.

Vergleicht man die Modelle der Dipole 3 und 7 miteinander, so wird deutlich, warum 8 in guter Ausbeute entsteht, 5 dagegen nicht einmal nachgewiesen werden kann. Die tert.-Butylgruppe und die Alkylthiosubstituenten behindern sich in 7 so stark, daß eine planare Einstellung des Allylsystems unmöglich ist. Bei 3 ist das nicht der Fall. Die Stabilisierung des Dipols 3 durch die Allylresonanz bewirkt nun offenbar, daß die Vierringbildung langsamer wird als die Reaktion des Dipols mit einem zweiten Molekül Benzolsulfonylisocyanat.

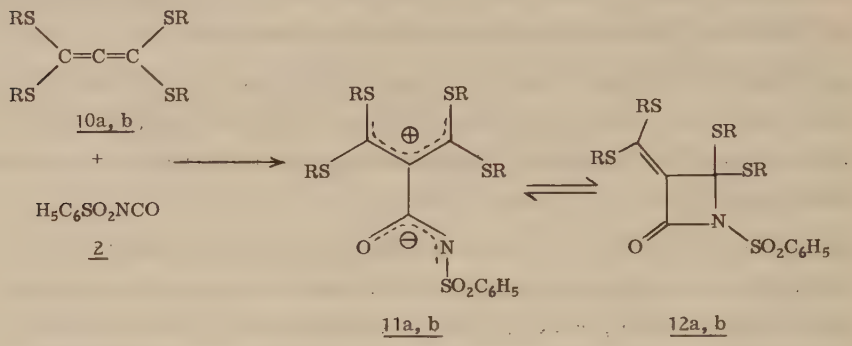
Durch den vollständigen Beweis des Schemas III gewinnt auch der vorgeschlagene Mechanismus der Reaktion von 1 mit 2 (Schema II) einen hohen Grad an Wahrscheinlichkeit. Die Frage nach der Struktur der Dipole ist bisher aber noch nicht bewantwortet. Das von Arens et al. [49] dargestellte Tetrakismethylthioallen 10a und das auf gleiche Weise gewonnene Tetrakisähtylthioallen 10b sollten eine gute Stabilisierung der positiven Ladung im Dipol gewährleisten.



10a, b

a: R = CH_3
b: R = C_2H_5

Setzt man 10a, b unter den schon mehrfach beschriebenen Bedingungen bei -20°C in abs. Äther mit 2 um, so erhält man in beiden Fällen 1:1-Addukte 12a und 12b.



11a, b 12a, b

a: R = CH_3
b: R = C_2H_5

Die physikalischen Daten von 12a und 12b sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Physikalische Daten der Azetidione 12a, b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR cm^{-1} KBr	IR cm^{-1} $CHCl_3$	NMR in $CDCl_3$ τ	
12a	72	108-109	1778 1610 1584	1757	7.73 2.48 1.85	S, 12H M, 5H
12b	76	104-105	1775 1608 1582	1755 1575	8.8 7.29 2.5 1.80	T, 12H Q, 8H M, 5H

Die IR-Spektren der in KBr verriebenen Substanzen zeigen, daß 12a, b als β-Lactame vorliegen.

Tabelle 1 zeigt jedoch auch, daß die Wellenzahlen der Carbonylfrequenzen von 12a, b 20 cm^{-1} niedriger liegen, wenn man die IR-Spektren der in Chloroform gelösten Substanzen aufnimmt.

Noch ungewöhnlicher sind jedoch die NMR-Spektren. 12a, b besitzen in der β-Lactamstruktur drei chemisch nicht äquivalente Alkylthiogruppierungen. Nimmt man die Kernresonanzspektren der Lösungen von 12a, b in Chloroform auf, so findet man jedoch nur ein Signal. Bei -60^0C findet man bei 12a die erwarteten drei Signale der SCH_3-Gruppen bei 8.18, 7.37 und 7.22 τ im Verhältnis 2:1:1. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man wieder das ursprüngliche Spektrum. Das Auftreten eines Signals bei Gerätetemperatur ($+37^0$C) muß also auf einem dynamischen Phänomen beruhen [50].

In polaren Lösungsmitteln, wie CD_3CN und $(CD_3)_2CO$, zeigen 12a, b praktisch dieselben NMR-Spektren wie in $CDCl_3$. Im unpolaren Benzol-d_6 erkennt man ein breites Methylsignal, das sich beim Übergang zum noch unpolareren Tetrachlorkohlenstoff in drei breite Signale bei 8.04, 7.47 und 7.34 τ (Intensitätsverhältnis 2:1:1) auflösen läßt. Auf Grund dieser Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren muß für das dynamische Phänomen ein polarer Übergangszustand, bzw. ein polares Zwischenprodukt verantwortlich gemacht werden.

Für 12b findet man im Prinzip dieselbe Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit. Infolge Aufspaltung der Signale in Tripletts bzw. Quadrupletts und die daraus resultierende Verbreiterung ist die Auflösung allerdings schlechter. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Beispiele der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren von 12.

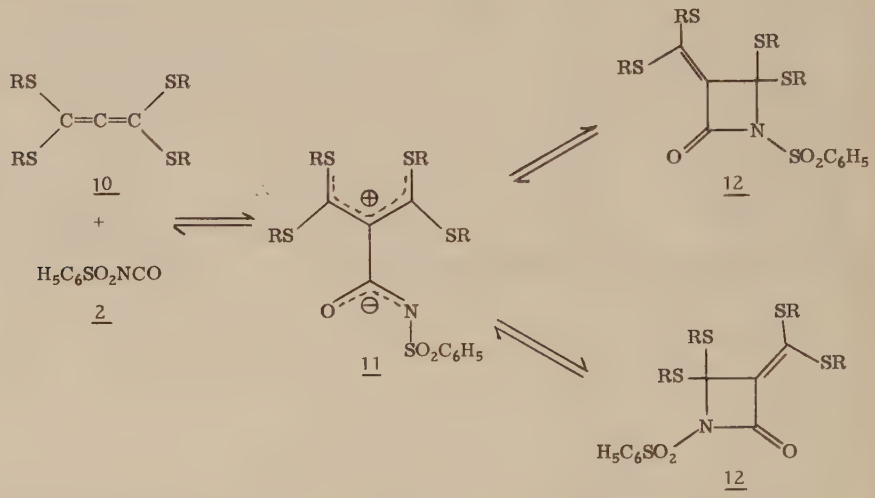
Abbildung 1 Temperaturabhängigkeit der Spektren von 12a in $CDCl_3$

Abbildung 2 Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren von 12b bei +37°C

Zur Erklärung der Beobachtungen sollen drei Mechanismen diskutiert werden.

A. Es handelt sich um ein schnelles Gleichgewicht zwischen 10, 2 und 12.

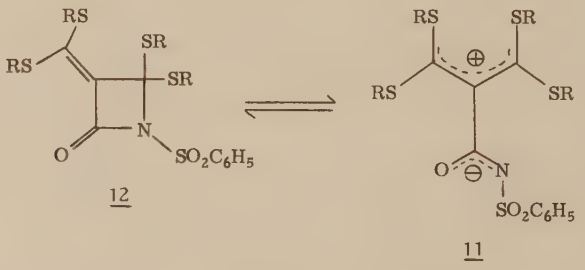
A:



Der Dipol 11 würde die Lösungsmittelabhängigkeit verständlich machen. Die Bildung zweier nicht unterscheidbarer Isomerer 12, 12' könnte das Zusammenfallen der Signale erklären.

B. 12 und 11 liegen im Gleichgewicht nebeneinander vor.

B:

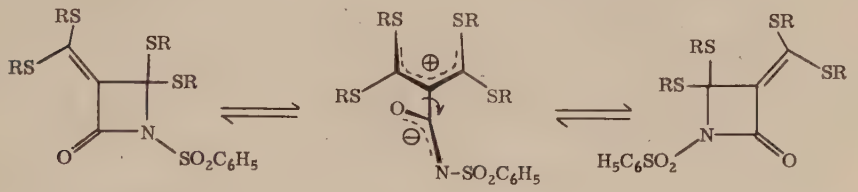


Im Dipol 11 verbleiben dabei kationischer und anionischer Teil in der ehemaligen Ringebene. Dieser Mechanismus erklärt jedoch nur ein Zusammenfallen der Signale der Alkylthiogruppen an C^4 des Azetidinons mit den entsprechenden Signalen des Dipols 11, sowie der Signale für die beiden vinylischen Alkylthiogruppen mit denen des Dipols.

Wäre Mechanismus B richtig, müßten also mindestens zwei, wenn nicht sogar drei Signale beobachtet werden. Er scheidet also von vornherein aus.

C. Bei diesem Mechanismus handelt es sich um eine Variante von B.

C:

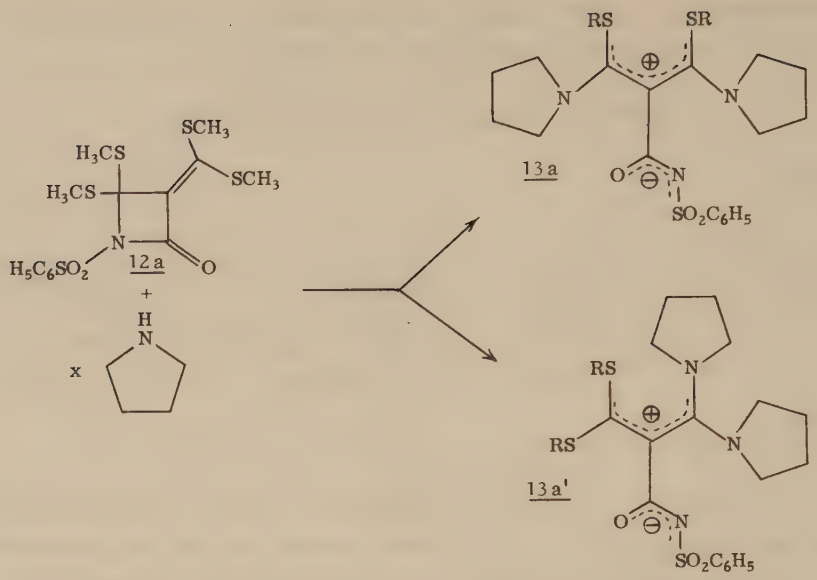


12 11 12'

Der Dipol 11 ist jetzt nicht mehr in einer Ebene fixiert, sondern er kann im angegebenen Sinne frei rotieren und daran anschließend den Ring zum nicht von 12 unterscheidbaren Isomeren 12' schließen. Hierbei tritt gleichzeitig vollständige Äquilibrierung aller vier Signale der Alkylthiogruppen ein, da bei den Umwandlungen der Azetidinone ineinander die Substituenten am C^4 bei der Bildung des jeweiligen anderen nicht unterscheidbaren Isomeren durch zwei symmetrieäquivalente Drehmöglichkeiten einmal cis und das andere Mal trans zur Carbonylgruppe stehen können. Schließlich kann dieser Mechanismus auch die Lösungsmittelabhängigkeit erklären.

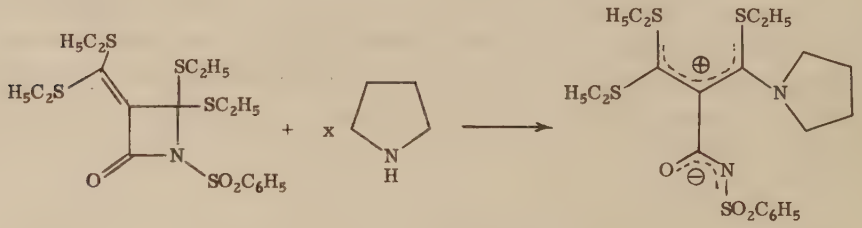
Von den drei angegebenen Möglichkeiten, bleiben also zunächst A und C übrig.

Träfe A zu, müßte das freie Benzolsulfonylisocyanat nachgewiesen werden können. Löst man 12a, b in Methanol, so wird auch nach zwei Tagen kein Urethan gefunden. Setzt man 12a, b in abs. Essigester mit Pyrrolidin um, so bemerkt man alsbald einen intensiven Mercaptangeruch. Nach einiger Zeit fallen farblose Kristalle aus. 12a reagiert dabei unter Substitution von zwei Methylthiogruppen zu 13a oder 13a':



Es ist nicht möglich, zwischen 13a und 13a' auf Grund der physikalischen Daten (Tabelle 2) zu unterscheiden. Durch den Ersatz einer Mercaptogruppe durch einen Pyrrolidinorest wird die Elektrophilie dieses Kohlenstoffatoms aber wahrscheinlich so stark geschwächt, daß das zweite Pyrrolidinmolekül am anderen Kohlenstoffatom angreift. Formel 13a ist folglich 13a' vorzuziehen.

Bei der Umsetzung von 12b mit überschüssigem Pyrrolidin wird nur ein Äthylthiorest ausgetauscht:



Die physikalischen Daten, insbesondere das Fehlen einer Carbonylschwingung im IR-Spektrum und die tiefe Lage der Signale der aliphatischen Protonen im NMR-Spektrum beweisen für 13a, b die dipolare Struktur.

Tabelle 2 Physikalische Daten der Dipole 13a, b

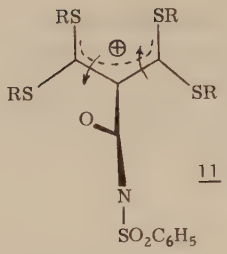
	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
13a oder 13a'	60	> 220 Zers.	1593	7.85 S, 6H 8.05 M, 8H 6.26 M, 8H 2.63 1.95 M, 5H
13b	62	131-132	1590	8.8 T, 3H 6.29 M, 4H 8.75 T, 6H 2.63 7.73 M, 4H 1.97 M, 5H 7.10 Q, 2H 7.07 Q, 4H

Die Pyrrolidinogruppen scheinen in 13 den Hauptteil der positiven Ladung zu übernehmen. Die Signale der Protonen der N-CH_2-Gruppierungen besitzen nämlich um etwa 1 τ tiefere Werte als sie für dieses Strukturelement normalerweise erwartet werden. Bei den Signalen der Protonen α-ständig zu den Schwefelatomen beträgt diese Differenz bei 13a nur 0.05 τ und bei 13b 0.3 τ.

12a, b waren mit Methanol und Pyrrolidin umgesetzt worden, um zwischen den Mechanismen A und C unterscheiden zu können. In beiden Fällen ließ sich kein Abfangprodukt des Benzolsulfonylisocyanats nachweisen. Die außergewöhnlichen NMR-Spektren von 12a, b in polaren Lösungsmitteln beruhen also auf einer schnellen Reaktion gemäß Mechanismus C.

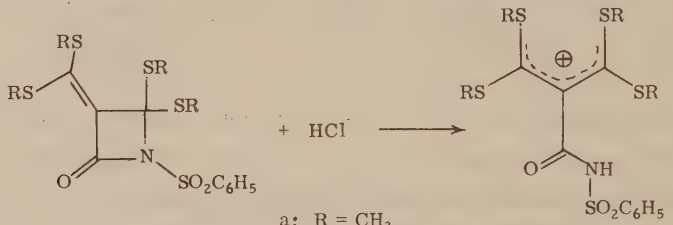
Ein interessanter Punkt ist bisher noch nicht angesprochen worden. Es ist die Frage, ob im Dipol Drehungen stattfinden, wie sie in der nachstehenden Formel durch Pfeile angegeben sind.

Im NMR-Spektrum stabiler Dipole des Typs 11 dürfte dann nur ein Signal für alle vier Mercaptogruppen des Dipols beobachtet werden.



11

Zur experimentellen Prüfung dieses Sachverhaltes wurden 12a, b in Chloroform gelöst und mit Chlorwasserstoff versetzt. Augenblicklich entstanden rote Lösungen. Im IR-Spektrum trat an die Stelle der Banden bei 1755 cm^{-1} eine bei 1680 cm^{-1}. Der Vierring muß sich also unter Bildung des protonierten Dipols 14a, b geöffnet haben.



12a, b

a: R = CH_3
b: R = C_2H_5

14a, b

Eine alternative Möglichkeit wäre, daß die im Gleichgewicht 12a, b $\rightleftharpoons$ 11a, b vorhandenen Dipole protoniert werden. Beide Mechanismen liefern jedoch das gleiche Produkt.

B. Wetzel fand in den IR-Spektren protonierter Dipole aus Benzolsulfonylisocyanat und elektronenreichen Olefinen Banden bei 1700 cm^{-1}.

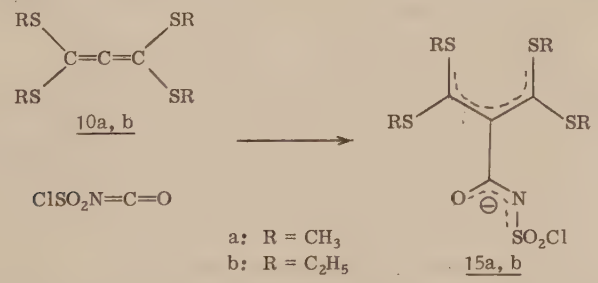
Der für 14a, b gemessene, um 20 cm^{-1} tiefere Wert war im Rahmen dieser Untersuchung der erste Hinweis auf die Elektronenstruktur von stabilisierten Allyl-Kationen. Wie im Kapitel 2.2 noch ausführlich erläutert wird, trägt das mittlere Kohlenstoffatom eine partielle negative Ladung.

Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, zeigt das NMR-Spektrum von 14a, wie gefordert, nur ein Signal für alle vier SCH_3-Gruppen. Entsprechend findet man für die vier SC_2H_5-Reste nur ein Triplett bei 8.54 und ein Quadruplett bei 6.65 τ. Auch die tiefe Lage der Signale entspricht den für 14a, b erwarteten Verhältnissen.

Tabelle 3 Physikalische Daten von 14a, b und 15a, b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
14a	100 nach NMR-Spektrum		1680 $CHCl_3$	7.23 S, 12H; 2.35 1.77 M, 5H
14b	100 nach NMR-Spektrum		1680 $CHCl_3$	8.54 T, 12H; 6.63 Q, 8H; 2.23 1.85 M, 5H
15a	74	> 90 (Zers.)	1610 Nujol	7.05 S
15b	77	> 80 (Zers.)	1610 Nujol	8.54 T, 12H; 6.63 Q, 8H

Um die Beweisführung aber wirklich lückenlos zu gestalten, wurden aus 10a, b und Chlorsulfonylisocyanat die stabilen Dipole 15a, b dargestellt.



a: R = CH_3
b: R = C_2H_5

15a, b

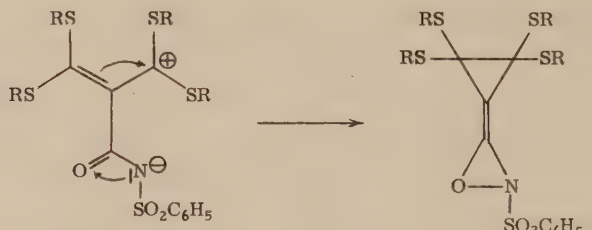
Die höchste Bande im Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums liegt bei 1600 cm^{-1}. Für die vier Alkylgruppen findet man (Tabelle 3) in 15a ein Singulett und in 15b neben einem Triplett noch ein Quadruplett. Die chemischen Verschiebungen sind denen von 14a, b sehr ähnlich. 15a, b sind die ersten isolierten Chlorsulfonylisocyanat-Dipole.

In beiden Fällen handelt es sich um orangefarbene feinkristalline Pulver, die unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß bei -40°C wochenlang stabil sind. An der Luft zerfließen sie nach wenigen Minuten zu roten Ölen. Versuche 15a, b umzukristallisieren, führten auch unter schonenden Bedingungen nicht zum Erfolg. Die erhaltenen Werte der Elementaranalysen von 15a, b können unter diesen Voraussetzungen als befriedigend angesehen werden.

14 a, b und 15 a, b waren synthetisiert worden, um zu prüfen, ob Drehungen um die C-C-Bindungen des Allylkationteils der Dipole vom Typ 11 möglich sind. Die NMR-Spektren der Verbindungen 14 a, b und 15 a, b zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist, da die vier Alkylthiogruppen dieser Verbindungen nur ein Signal liefern.

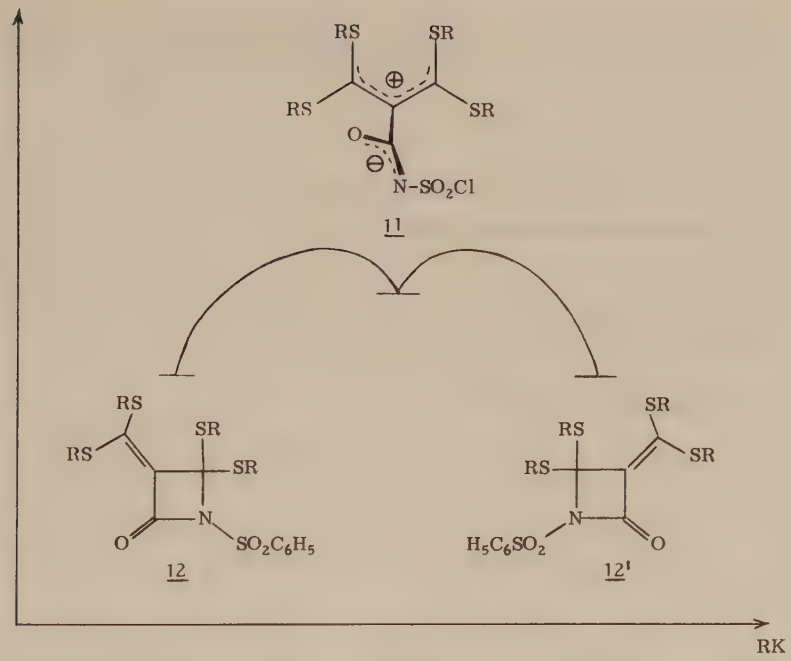
1.2 Dipol 11 als Modell für Bisallylradikale

Im folgenden sollen die Ergebnisse dieses Kapitels kurz zusammengefaßt werden. Für die Cycloadditionen der Benzolsulfonylisocyanate an 1.1-Bisalkylthio- und Tetrakisalkylthioallene wurde ein dipolarer Mechanismus nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, daß in polaren Lösungsmitteln die Dipole 11 im Gleichgewicht mit den β-Lactamen 12 vorliegen. Bei den Dipolen 11 ist Rotation um die Bindung zwischen kationischem und anionischem Teil möglich. Die Struktur 16 spielt anscheinend keine Rolle.



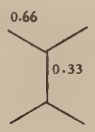
11 16

Wie in der Einleitung erwähnt, soll die Zwischenstufe bei der Dimerisierung der Allene ein Bisallyl-Radikal sein, dessen beide Hälften senkrecht zueinander stehen. Genauso ist auch der Dipol 11 zu formulieren. Schematisch lassen sich die Verhältnisse folgendermaßen darstellen:

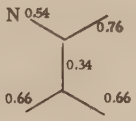


Das β-Lactam 12 öffnet sich. Eine der beiden Hälften des Dipols dreht sich um 90^0, und es bildét sich die stabilste Konformation 11. Anschließend kann eine erneute Drehung um 90^0 und Ringschluß zum Isomeren 12' erfolgen, das von 12 nicht zu unterscheiden ist.

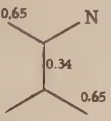
Die schon erwähnte Ähnlichkeit von Dipol und Diradikal hat sicherlich elektronische Gründe. Wie H.-U. Wagner [53] anhand von HMO-Rechnungen zeigen konnte, existiert keine wesentliche Wechselwirkung zwischen C^2 und $C^{2'}$ der beiden Hälften des Bisallyl-Radikals 17 und der Dipole 18 und 19. Am eindrucksvollsten zeigt sich dies an den Bindungsordnungen zwischen den vorher genannten Kohlenstoffatomen.



17



18



19

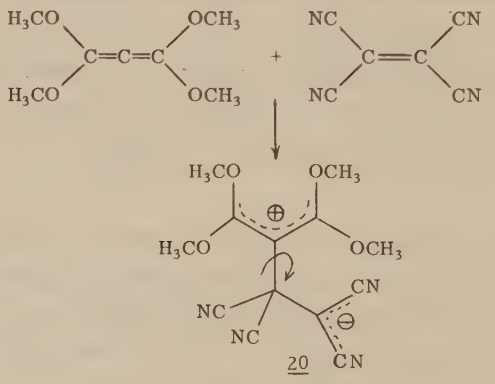
Die Werte von 0.33 bzw. 0.34 liegen noch deutlich unter dem Wert von 0.447 für die Einfachbindung in Butadien [54]. Die freie Drehbarkeit der beiden Hälften von 11 steht also auch mit den Berechnungen in Einklang.

Der Dipol 18 ist in 3 (Schema II) und 7 (Schema III) verwirklicht. Die von H.-U. Wagner berechnete Bindungsordnung läßt vermuten, daß auch in diesen Verbindungen Rotation stattfindet, obwohl dies experimentell nicht bewiesen werden konnte.

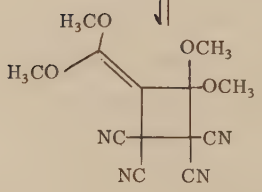
Die Verwandtschaft der Strukturen 17, 18 und 19 legt nahe, die jetzt leicht zugänglich gemachten Dipole als Modellsubstanzen für die Diradikale zu verwenden.

1.3 Umsetzungen mit Cyanäthylen

Zu Beginn der nun zu beschreibenden Untersuchungen waren noch keine Umsetzungen von Allenen mit Tetracyanäthylen bekannt. Vor kurzem veröffentlichten R.W. Hoffmann und W. Schäfer [55] jedoch ihre Ergebnisse, die sie bei der Umsetzung von TCNE mit Tetramethoxyallen erhielten. Sie isolierten ein 1:1-Addukt, dem sie die Struktur 21 zuschreiben.



20



21

Das NMR-Spektrum von 21 zeigt bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 nur ein Signal bei 6.23 τ, unterhalb -50^0C verbreitert es sich jedoch und bei -95^0C lassen sich drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1:2 erkennen.

Dies entspricht genau dem in Kapitel I.1.1 diskutierten Mechanismus C. Die Autoren interpretieren die gefundenen Daten als Ausdruck eines schnellen Gleichgewichts zwischen 20 und 21. Hinzufügen läßt sich jedoch, daß aus dem Auftreten nur eines Signals auch für den Dipol 20 die durch den Pfeil angegebene Rotationsmöglichkeit gefordert werden muß. Diese zusätzliche Erkenntnis ist wichtig, da sie zeigt, daß die freie Drehbarkeit nicht eine besondere Eigenschaft der Sulfonylisocyanat-Dipole darstellt. Dieses Phänomen ist vielmehr allgemeiner Natur und gilt für beide nachfolgend skizzierten Dipoltypen 22 und 23.

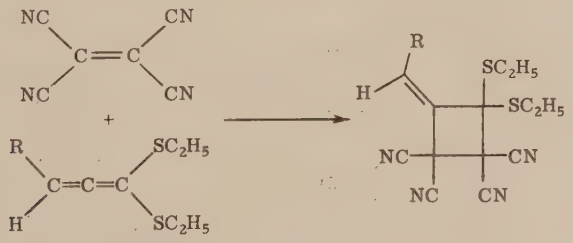
22

23

Es sei schon jetzt darauf hingewiesen, daß Typ 23 mit inverser Ladungsverteilung in Kapitel II.4 eingehend behandelt wird.

Zunächst sollen aber die Umsetzungen von TCNE mit den Allenen 1, 6 und 10a, b beschrieben werden.

Tropft man 1 oder 6, gelöst in abs. Äther, bei -20^0C zu einer Lösung von TCNE in abs. Acetonitril, so erhält man 1:1-Addukte (24 und 26):



1: R = CH_3-
6: R = $(CH_3)_3C$-

24: R = CH_3-
26: R = $(CH_3)_3C$-

Die IR- und NMR-Spektren (Tabelle 4) stehen mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

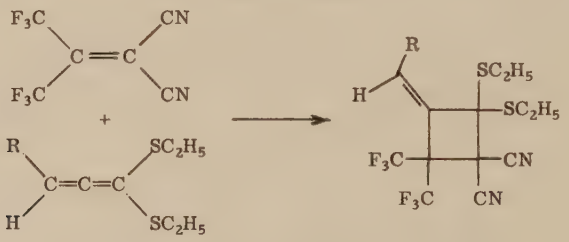
Tabelle 4 Physikalische Daten der Cyclobutane 24, 25, 26, 27

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
24	58	86- 87	2248 1680	8.63 T, 6H 7.09 Q, 4H 7.92 D, 3H 3.57 Q, 1H
25	43	43- 44	2248 1685	8.68 T, 6H 7.07 M, 4H 7.95 D, 3H 3.7 Q, 1H
26	76	99-100	2246 1660	8.68 T, 6H 7.00 M, 4H 8.72 S, 9H 3.47 S, 1H
27	65	66- 67	2245 1664	8.63 T, 6H 6.95 M, 4H 8.62 S, 9H 3.76 S, 1H

Zur Klärung der Stellung der Substituenten an den exocyclischen Doppelbindungen muß der Anisotropieeffekt der Nitrilgruppen [56] in Betracht gezogen werden. Das Signal der tert.-Butylgruppe in 26 liegt mit 8.27 τ in der oberen Hälfte des zu erwartenden Bereichs von 8.4-8.9 τ [50]. Die vorgeschlagene Struktur scheint also richtig zu sein.

Auch ist es wahrscheinlich, daß 6 von der sterisch weniger gehinderten Seite angegriffen wird, was ebenfalls das Produkt 26 liefern sollte. Dieses Argument stützt ebenfalls den Strukturvorschlag 24.

Nimmt man alle diese Hinweise zusammen, so erscheint dieser Strukturvorschlag vernünftig, allerdings fehlt ihm wohl die letzte Sicherheit.



1: R = CH_3
6: R = $(CH_3)_3C$

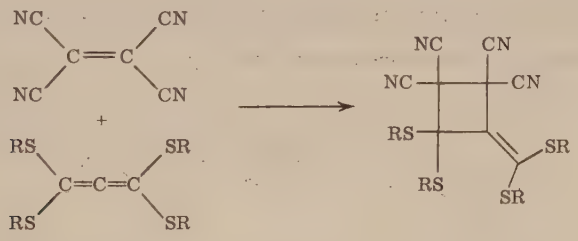
25: R = CH_3
27: R = $(CH_3)_3C$

1 und 6 wurden auch mit 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen umgesetzt.

Die spektralen Daten (Tabelle IV) und die Werte der Elementaranalysen stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Auch für diese Reaktion gilt wohl das Argument, daß die beiden Allene von der sterisch weniger gehinderten Seite angegriffen werden, was zu den Produkten 25 und 27 führen sollte. Doch könnte auch in diesen beiden Fällen wohl nur eine Röntgenstrukturanalyse letzte Klarheit über die Stellung der Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung erbringen.

Setzt man 10a, b bei -20°C mit TCNE um, so erhält man wieder 1:1-Addukte 28 :



10a: R = CH_3
10b: R = C_2H_4

28a: R = CH_3
28b: R = C_2H_5

Die in Tabelle 5 zusammengefaßten Daten belegen die angegebenen Strukturen 28.

Tabelle 5 Physikalische Daten der Cyclobutane 28a, b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
28a	58	80-81	2245 1600	7.56 S, 6H 7.52 S, 3H 7.43 S, 3H
28b	46	75-76	2245 1590	8.64 T 8.60 T 12H 7.01 Q, 4H 7.05 Q, 2H 6.98 Q, 2H

Dipolare Zwischenstufen konnten weder durch Abfangversuche noch spektroskopisch nachgewiesen werden. Angesuchts der Ergebnisse von R.W. Hoffmann und W. Schäfer [55] mag dies auf den ersten Blick überraschend sein. Tatsächlich belegt es aber nur die

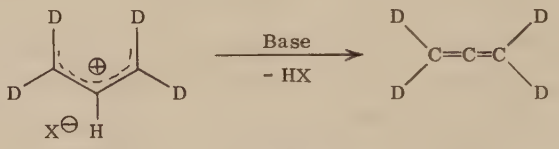
schon länger bekannte Tatsache [57,58], daß Ketenmercaptale, ja sogar Keten-O,S-acetale bedeutend weniger reaktiv sind als Ketenacetale (vgl. Kapitel I.2.2 Abb. 5).

Legt man die Erfahrungen von Proskov, Simmons und Cairns [59] bei der Addition von 1.2-Dicyan-1.2-bis-(trifluormethyl)-äthylen an tert.-Butyl-vinylsulfid zu Grunde, so ist für alle hier beschriebenen Umsetzungen jedoch ein dipolarer Mechanismus als wahrscheinlich anzusehen.

2. Aminoallene

2.1 Eine neue Synthese zur Darstellung elektronenreicher Allene

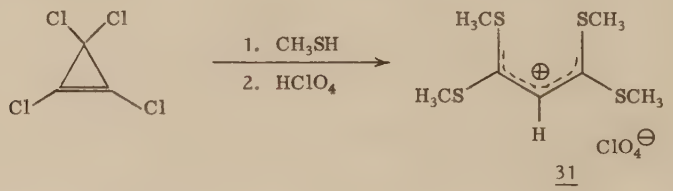
Wenn es gelänge, Cyanine der allgemeinen Formel 29



29 D = NR_2, OR, SR 30

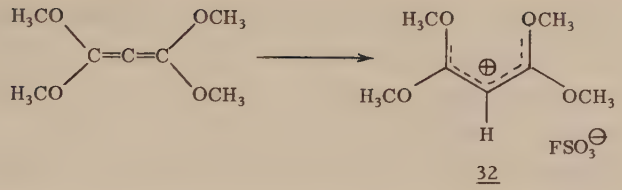
durch starke Basen zu deprotonieren, erhielte man auf einfachem Wege elektronenreiche Allene 30.

Cyanine des Typs 29 sind in letzter Zeit bekannt geworden. U. Jersak [60] erhielt bei der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Methylmercaptan das Salz 31.



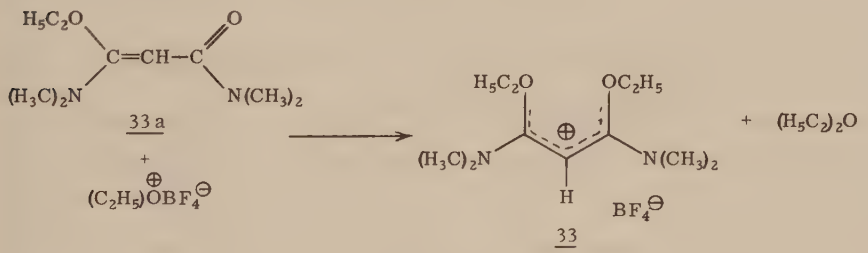
31

R.W. Hoffmann et al. [52,61] konnten Tetramethoxyallen mit Fluorsulfonsäure zu 32 protonieren:



32

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, das von Bredereck et al. [62] dargestellte β-Äthoxy-β-dimethylaminoacrylsäuredimethylamid 33 a mit Triäthyloxoniumfluoroborat zu alkylieren. Die beschriebene Synthese von 33 a mußte in einigen Punkten verbessert werden, um reproduzierbar gute Ausbeuten zu erhalten (vgl. experimenteller Teil). Zu dem so gewonnenen 33 a wurde bei Raumtemperatur Triäthyloxoniumfluoroborat gegeben. Unter Aufsieden bildete sich ein klares hochviskoses Öl, das durch Abkühlen und Anreiben leicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Durch einmaliges Umkristallisieren gelangte man zu einem reinen Produkt mit Schmp. 64-65°C.

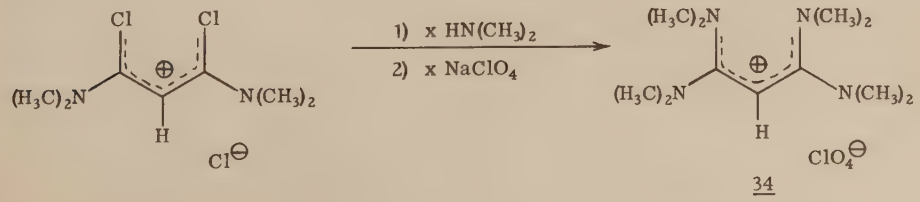


33 a

33

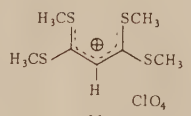
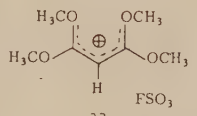
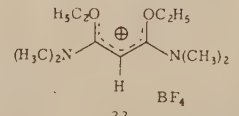
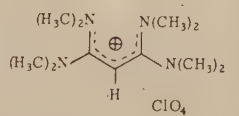
Die Struktur 33 wird vor allem durch das NMR-Spektrum bewiesen (Tabelle 6), das für das Methinproton ein Singulett zeigt. Bei der alternativen C-Alkylierung sollte ein Triplett auftreten.

H.G. Viehe und Z. Janousek [63] erhielten schließlich bei der Behandlung von 3-Dimethylamino-1.3-dichloro-prop-2-enyliden-dimethylammoniumchlorid mit Dimethylamin das Perchlorat 34.



34

Tabelle 6 Physikalische Daten der Cyanine vom Typ 29

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR chem. Verschiebung in τ			UV $\lambda_{max}/m\mu$ log ε (Lösgm.)
				D	⊕ H	Lösg.-mittel	
 31	10			7,09 S/12H	3,18 S/1H	CD_3CN	414 4,64 (CH_3CN)
 32				5,60 S/12H 37°C 5,68 S/6H 5,88 S/6H -70°C	5,05 S/1H	$CDCl_3$/ CD_2Cl_2	
 33	61	64-65	1595 sh 1573 1514	8,56 T/6H 6,88 S/12H 5,80 Q/4H	5,85 S/1H	$CDCl_3$	309 4,45 ($CHCl_3$)
 34		174	1545 1522	6,98 S/24H 37°C 7,22 S/6H 7,03 S/6H 6,92 S/12H -55°C	6,40 S/1H	$CDCl_3$	323 4,41 260 4,11 ($CHCl_3$)

Vergleicht man die NMR-Spektren aller vier Cyanine (Tabelle 6), so fällt auf, daß bei Raumtemperatur 31, 32 und 34 nur ein Singulett für alle vier Donatorgruppen zeigen. Das Spektrum des etwas unsymmetrischeren 33 weist entsprechend nur je eine Signalgruppe für die Äthoxy- und für die Dimethylaminosubstituenten auf. Hieraus folgt, daß um alle Bindungen der Cyaninsysteme schnelle Rotationen stattfinden.

R.W. Hoffmann et al. [61] veröffentlichten kürzlich die Ergebnisse ihrer Untersuchungen an 32. Sie stellten eine Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums fest, das bei -70^0C zwei scharfe Singuletts bei 5.68 und 5.88 τ zeigt, die bei $-21^0 \pm 2^0$C koaleszieren. Aus der Geometrie des Kations folgt, daß nur Drehungen um die C-C-Bindungen die Signale verschmelzen lassen. Für diese Rotation schätzten die Autoren ein $\Delta G^{\neq}$ von 12.7 kcal/Mol ab. Wie vertrauenswürdig dieser Wert ist, kann nicht ohne weiteres festgestellt werden. Die Autoren machen nämlich keine Angaben, inwieweit sie die Anwesenheit von Säurespuren ausschließen können, die nach F. Dörr et al. [64] Einfluß auf die Aktivierungsenergie solcher Isomerisierungen haben.

2.2 Untersuchungen zur Struktur heterosubstituierter Cyaninsalze

Im Rahmen dieser Arbeit standen 33 und 34 zur Verfügung. Eine Untersuchung der Cyaninsalze war im Hinblick auf die zu erwartenden Reaktionsprodukte der Allene sicher nützlich.

Nimmt man die Spektren von 33 und 34 bei -55^0C auf, so findet man im Falle von 34 jetzt drei Signale für die Dimethylaminogruppen im Verhältnis von etwa 2:1:1. Ob die Verbreiterung der Signale von 33 auf eine beginnende Aufspaltung hindeutet, oder nur auf die Viskosität der Lösung zurückzuführen ist, konnte bisher noch nicht geklärt werden.

Das bei 34 auftretende Phänomen ist aber eindeutig Folge einer gehinderten Rotation, da nach dem Erwärmen der Lösung wieder das unveränderte Spektrum beobachtet wird. Die Koaleszenstemperatur konnte zu $-19^0 \pm 1^0$C bestimmt werden.

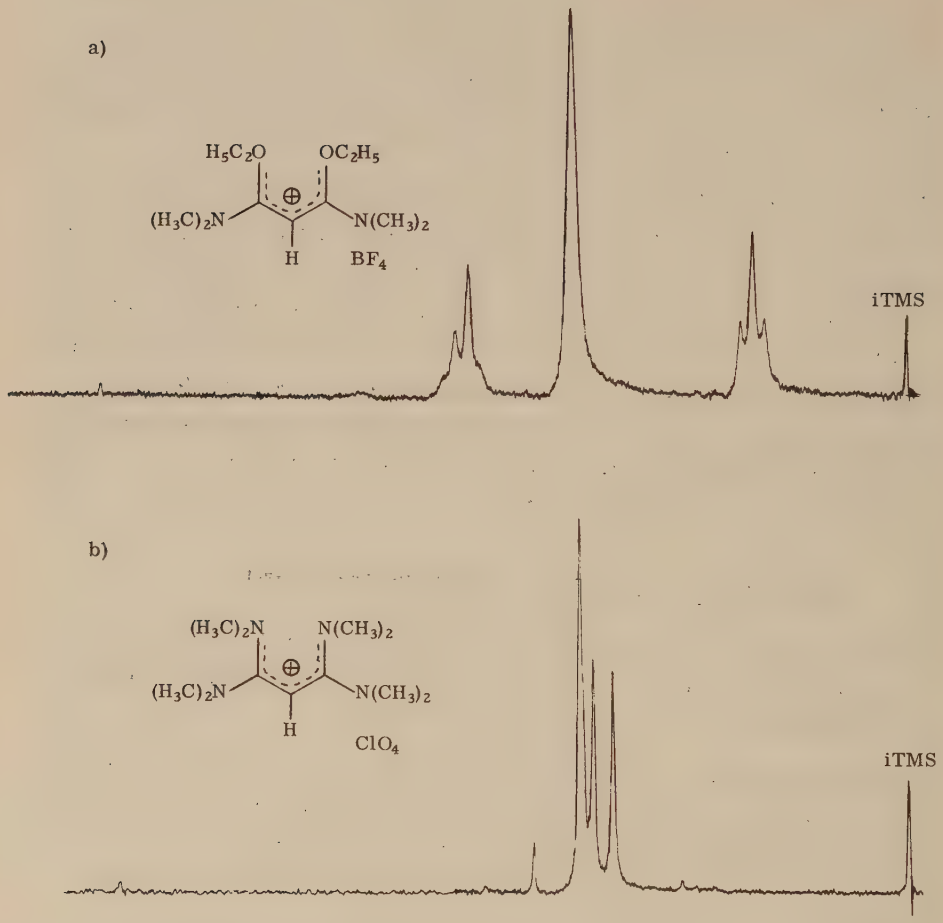
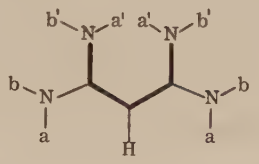


Abbildung 3 NMR-Spektren von 33 und 34 bei -55°C in CD_2Cl_2

Die nachstehende Zeichnung soll zeigen, um welche Bindungen von 34 die Rotation bei -60°C eingefroren ist. In Frage kommen die C—C- und die C—N-Bindungen oder beide Bindungen des Cyaninsystems.



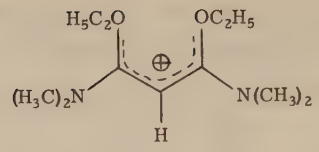
Findet nur eine Rotation um die C-N-Bindungen statt, so erwartet man zwei Signale, da in diesem Fall a und b, sowie a' und b' magnetisch äquivalent werden. Ebenfalls zwei Signale liefert die alleinige Drehung um die C-C-Bindungen, da jetzt a und a', sowie b und b' schnell die Plätze tauschen können.

Die beobachteten drei Signale können deshalb am besten erklärt werden, wenn man - aus noch zu diskutierenden Gründen - annimmt, daß die Rotationen um die in der Abbildung stärker gezeichneten Bindungen einfrieren. Jetzt erhält man ein Signal für die beiden äußeren und zwei Signale für die beiden inneren Dimethylaminogruppen im beobachteten Intensitätsverhältnis von 2:1:1.

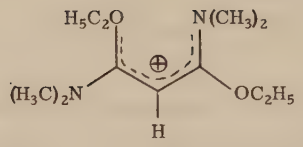
Die UV-Spektren (Tabelle 6) der beiden Cyaninsysteme 33 und 34 sind sehr ähnlich. Folglich sollten auch die Bindungsverhältnisse vergleichbar sein. Es verwundert deshalb, daß die NMR-Spektren von 33 nicht jene drastische Temperaturabhängigkeit wie die von 34 aufweisen.

Das Modell von 34 zeigt, daß die vier Dimethylaminogruppen sich außerordentlich stark stören. Sie können sich deshalb nicht in einer Ebene anordnen (vgl. Seite 41). Es ist möglich, daß durch die resultierende Verdrillung des Cyaninsystems der Grundzustand so stark angehoben wird, daß ihn nur noch ein kleiner Energiebetrag vom Übergangszustand der Rotation trennt.

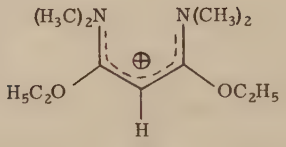
33 kann in drei verschiedenen isomeren Formen a, b, c vorliegen, die durch Drehungen um die C-C-Bindungen ineinander umzuwandeln sind. Das Modell zeigt, daß die Struktur 33a die weitaus günstigste ist.



33 a



33 b



33 c

G. Scheibe et al. [66] konnten zeigen, daß Cyanine normalerweise vollständig in der sterisch günstigsten all-trans-Form vorliegen. Trifft dies auch für 33 zu, so ist auch verständlich, warum die NMR-Spektren dieser Verbindung nicht die bei 34 beobachtete Temperaturabhängigkeit besitzen. Drehungen finden ja nur noch um die C-N- bzw. C-O-Bindungen statt, diese frieren aber bis hinunter zu -55°C nicht ein, wie auf Seite 40 für sehr ähnliche Verbindungen gezeigt wird.

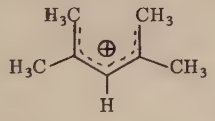
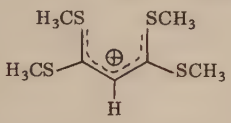
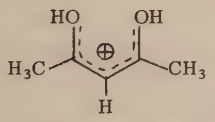
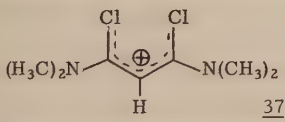
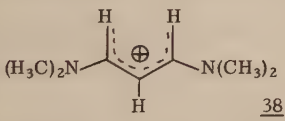
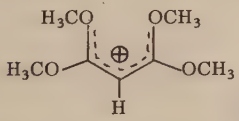
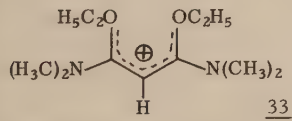
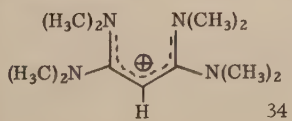
G. Scheibe [66] hat schon darauf hingewiesen, daß die β-C-Atome der Trimethincyanine negative Partialladungen tragen. Trimethincyanine, deren Ketten wenigstens teilweise in aromatische Ringe eingebaut sind, lassen sich sogar leicht am β-C-Atom protonieren.

An offenkettigen Cyaninen konnten Scheibe et al. [66] bisher nur einen H-D-Austausch ausführen, womit eine intermediäre Protonierung bewiesen ist.

Die Größe der negativen Ladung ist von den Substituenten abhängig. Die τ-Werte der Methinprotonen sind sicherlich nur ein grobes Maß zur Abschätzung der Elektronendichte am β-C-Atom. Da die besser geeigneten Werte der ^{13}C-Resonanz in der Literatur nicht so vollständig vorhanden sind, soll im folgenden auf die ^{1}H-NMR-Spektren zurückgegriffen werden, um zumindest den Trend aufzuzeigen. Tabelle 7 faßt die Werte zusammen.

Wie überraschend gut die Daten der Tabelle 7 die Donatoreigenschaften der Substituenten wiedergeben, kann man erkennen, wenn man die τ-Werte gegen die Summe der σ_p^+-Werte [71] der Substituenten aufträgt (Tabelle 7 und Abbildung 5).

Tabelle 7 τ- und $\Sigma\sigma_p^+$-Werte der Methinprotonen substituierter Allylkationen

Kation	τ-Wert d. Methinprot.	Lösgm.	Lit.	$\Sigma\sigma_p^{\oplus}$
 35	2,19	FSO_3H SbF_5	68	-1,244
 31	3,07	CD_3CN	60	-2,416
 36	3,87	FSO_3H SbF_5 SO_2	69	-2,622
 37	4,12	$CDCl_3$	63	-3,372
 38	4,81	D_2O	70	-3,6
 32	5,05	$CDCl_3$ CD_2Cl_2	61	-3,112
 33	5,85	$CDCl_3$	diese Arbeit	-5,04
 34	6,40	$CDCl_3$	63	-7,2

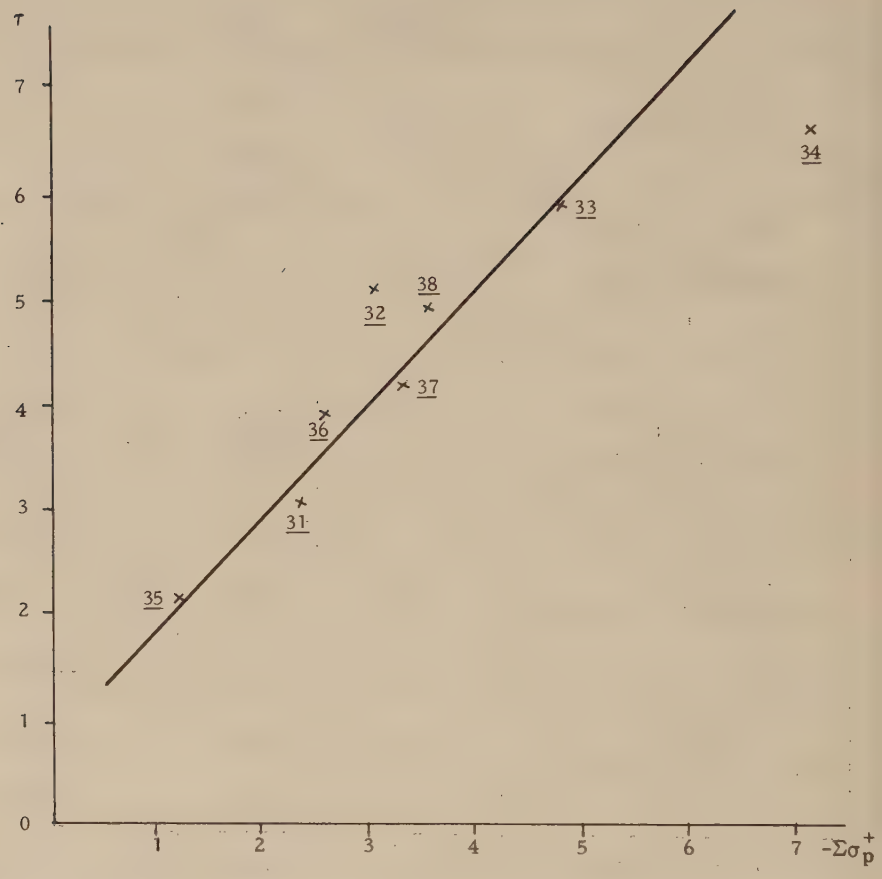
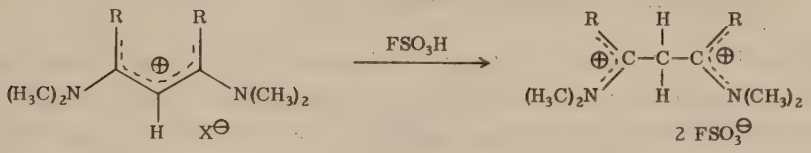


Abbildung 4 Graphische Darstellung der Abhängigkeit des τ-Wertes des Methinprotons einiger Allyl-Kationen von $-\Sigma\sigma_p^+$

Berücksichtigt man die Einfachheit des Verfahrens, und die Tatsache, daß die σ_p^+-Werte für aromatische Systeme entwickelt wurden, ist das Ergebnis recht befriedigend. Nach dem bisher Gesagten ist zu vermuten, daß 33 und 34 leicht am β-C-Atom protoniert werden können. Fluorsulfonsäure erwies sich hierfür als stark genug. Die Strukturen der Dikationen 39 und 40 werden durch die NMR-Spektren (Tabelle 8) belegt.



33: R = H_5C_2O, X = BF_4^- 39: R = H_5C_2O

34: R = $(CH_3)_2N$, X = ClO_4^- 40: R = $(CH_3)_2N$

Interessanterweise zeigen die Spektren der beiden Dikationen nur jeweils ein Signal für die Dimethylamino- bzw. Äthoxygruppen. Um alle Bindungen muß also freie Drehbarkeit vorhanden sein. Beim Abkühlen auf -55°C konnte nur bei 40 eine Aufspaltung in zwei Singuletts beobachtet werden.

Die Anzahl der Singuletts legt aus den bei 34 diskutierten Gründen nahe, daß bei 40 nicht alle Rotationen der Bindungen des Cyaningerüstes einfrieren. Wahrscheinlich ist eine Drehung um die C—C-Bindungen auch bei tiefen Temperaturen möglich, da sie im Dikation Einfachbindungen sind.

Tabelle 8 Physikalische Daten der Dikationen 39 und 40

	Ausbeute %	NMR in FSO_3H chem. Verschieb. in τ gegen e-TMS
39	100	8.62 T, 6H 6.72 S, 12H 5.80 S, 2H 5.52 Q, 4H + 37°C
40	100	6.94 S, 24H 5.97 S, 2H + 37°C
		7.10 S, 12H 6.95 S, 12H 6.05 S, 2H - 40°C

Die Koaleszenstemperatur der gehinderten Rotation in 40 beträgt -24 ± 1°C. Die mittlere Lebensdauer für diese Temperatur berechnet sich nach der von Gutowsky [72] gegebenen Formel zu 0.024 sec. In der Sekunde drehen sich die Dimethylaminogruppen also durchschnittlich 42mal.

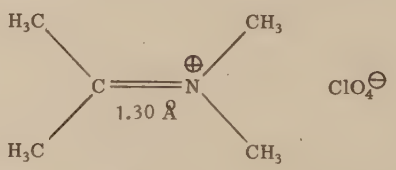
2.2.1 Röntgenographisch bestimmte Struktur von 34

Die beachtliche Konzentration an negativer Ladung am β-C-Atom von 34 könnte eventuell Einfluß auf die Bindungswinkel dieses Atoms haben. Eine eindeutige Klärung dieser Frage war nur mittels einer Röntgenstrukturanalyse möglich. Herr Dr. Oeser erklärte sich freundlicherweise bereit, die Struktur des Cyanins 34 zu klären. Schon nach wenigen Wochen stellte er die Daten dieser Verbindung zur Verfügung, wofür ihm herzlich gedankt sei.

Die Bindungswinkel und Bindungslängen sind in Abbildung 5 angegeben. Für die Cyanine gibt es bisher leider noch keine quantitative Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung, wie dies z.B. bei den Aromaten [73] schon lange bekannt ist. Die Diskussion der röntgenographisch festgelegten Struktur von 34 kann deshalb nur qualitativer Natur sein. Die Bindungswinkel aller Kohlenstoffatome zeigen keine Besonderheit. Die Werte liegen alle um 120° innerhalb der für sp^2-hybridisierte Kohlenstoffe gefundenen Grenzen [74]. Dies gilt auch für den von C^9, C^{10}, C^{11} eingeschlossenen Winkel, obwohl C^{10} ja der Träger der negativen Ladung ist.

Die Bindungslängen zeigen sehr schön den Ladungsausgleich. Die Abstände der Kohlenstoffe C^9, C^{10}, C^{11} liegen mit 1.41 Å etwas über dem für Benzol gefundenen Wert von 1.39 Å [74]. Ein Schluß auf die Bindungsordnung ist aber hieraus nur mit Vorsicht zu ziehen.

Die Länge der C—N-Bindungen beträgt 1.36 Å. In der Literatur [74] wird für Einfachbindungen dieses Typs 1.47 Å angegeben. Für N,N-Dimethylisopropylidenium-perchlorat 41



41

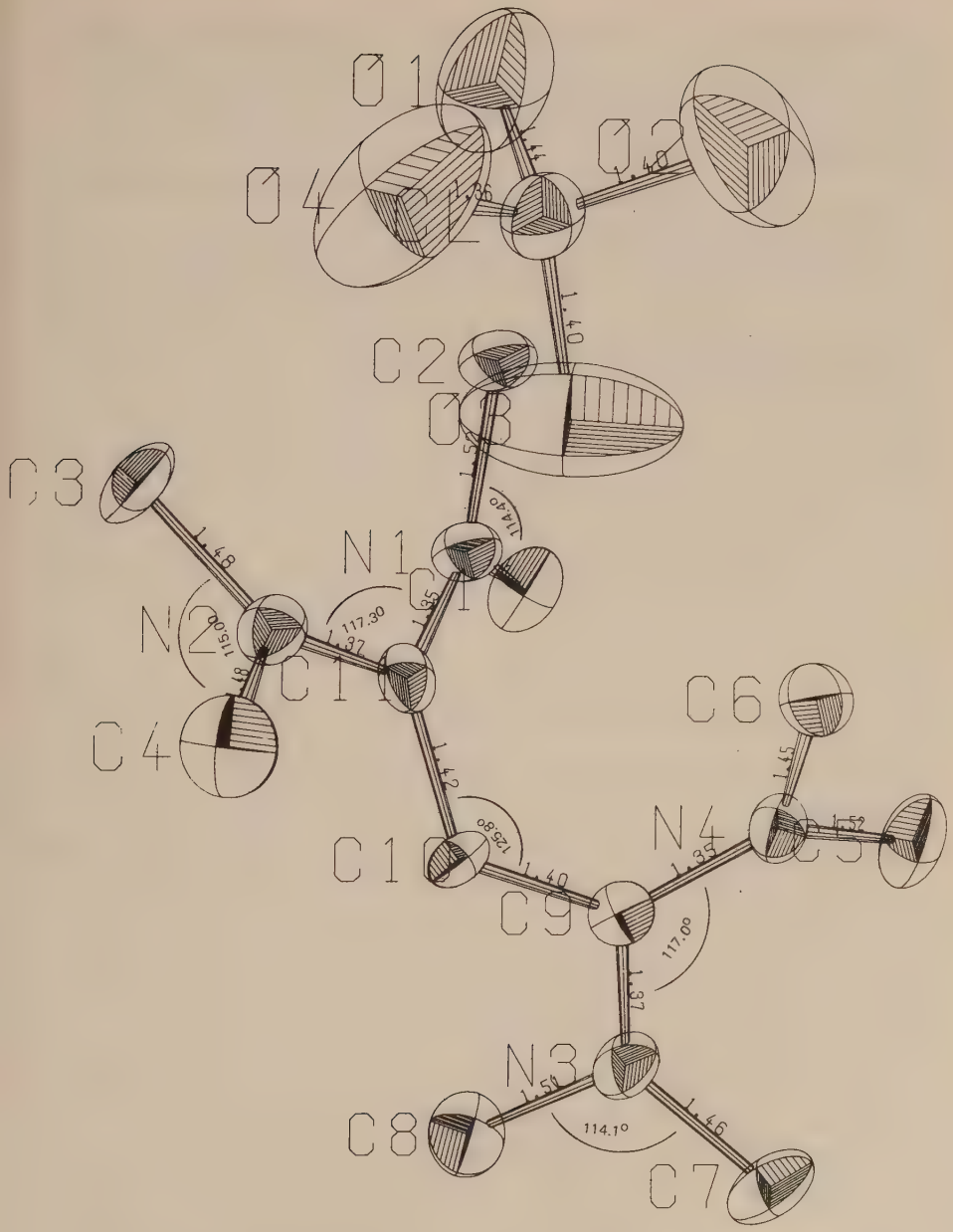


Abbildung 5 Röntgenographisch bestimmte Struktur des Cyaninsalzes 34

bestimmten die Autoren [75] einen C-N-Abstand von 1.30 Å, was eine Verkürzung gegenüber der C-N-Einfachbindung um 0.17 Å bedeutet. Die C-N-Bindungen in 34 sind dagegen um 0.11 Å kürzer. Setzt man den Wert von 0.17 Å gleich 100%, so entsprechen 0.11 Å 68%.

In 34 scheinen die C-N-Bindungen also schon weitgehend den Charakter einer polaren Doppelbindung zu besitzen.

H.U. Wagner [110] berechnete mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse die Bindungsindices und die Ladungsverteilung von 34. Die nach der CNDO-Methode erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt.

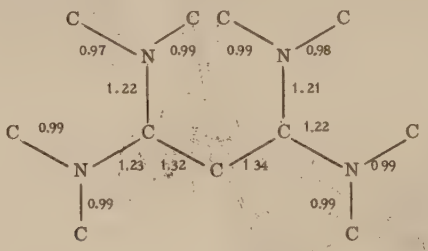


Abbildung 6 Bindungsindices von 34 nach H.U. Wagner [110]

Die Bindungsindices geben nochmals die Mesomeriefähigkeit des Systems wieder. Der Bindungsausgleich ist möglich, weil die Symmetrieachsen der Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome des Allylkationteils von 34 Winkel von nur 30^0 bilden. Dies entspricht einem Konjugationsverlust von 13% gegenüber dem Wert bei maximaler Überlappung [73].

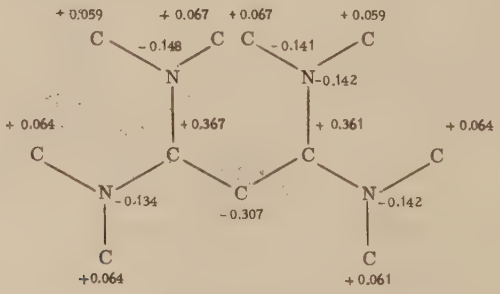


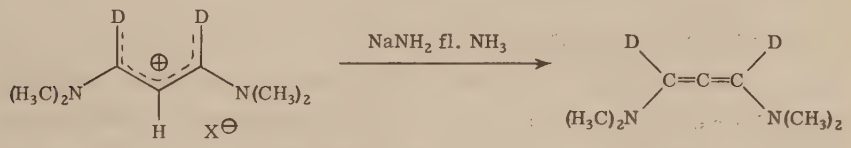
Abbildung 7 Ladungsdichten in 34 nach H.U. Wagner

Ebenso interessant ist die Berechnung der Ladungsdichte. Das mittlere Kohlenstoffatom des Cyaninsystems trägt eine negative Ladung von -0.307. Wie später gezeigt werden wird, gibt dies die experimentellen Tatsachen ausgezeichnet wieder. Die terminalen Kohlenstoffatome sind auf rund +0.364 positiv aufgeladen. Die Größe der Ladungsalternanz an den benachbarten C-Atomen ist bemerkenswert.

2.3 Darstellung von Tetrakisdimethylamino- und 1.3-Bisdimethylamino-1.3-bisäthoxy-allen

Zu Beginn dieses Kapitels war eine mögliche allgemeine Synthese zur Darstellung elektronenreicher Allene angegeben worden. H.G. Viehe nutzte diese Idee zur Synthese des Tetrakisdiäthylaminoallens [111]. Die Deprotonierung gelang ihm in einem Gemisch aus THF und Petroläther mit n-Butyllithium als Base. Diese Methode ist auf 33 und 34 nicht anwendbar, da sie sich beide zu schlecht in diesem Lösungsmittelgemisch lösen.

Die Deprotonierung gelingt jedoch leicht in beiden Fällen mit etwa 70% Ausbeute in absolutem flüssigem Ammoniak mit überschüssigem Natriumamid.



33: D = OC_2H_5, X = BF_4^-

34: D = $N(CH_3)_2$, X = ClO_4^-

42: D = OC_2H_5

43: D = $N(CH_3)_2$

42 und 43 sind wasserklare Flüssigkeiten, die sich bei 10^{-2} Torr bei einer Badtemperatur von 110°C unzersetzt destillieren lassen. Bei -50°C lassen sie sich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wochenlang unverändert aufbewahren. Auch bei Raumtemperatur scheinen sie keine große Neigung zur Dimerisierung oder anderweitigen Veränderungen zu besitzen. Von Luft werden sie unter Rauchentwicklung zersetzt. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit mußten alle nachstehend aufgeführten Umsetzungen in Lösungsmitteln durchgeführt werden, die mit Stickstoff gesättigt worden waren. Diese Empfindlichkeit haben die beiden neuen Allene mit den Tetraaminoäthylenen [77] gemeinsam.

Die NMR-Spektren zeigen für 42 ein Dimethylamino- und ein Äthoxylsignal; analog besitzt das Spektrum von 43 nur ein Singulett für die Protonen der vier Dimethylaminogruppen. Die IR-Spektren werden von sehr intensiven Banden unterhalb 1900 cm^{-1} beherrscht (Tabelle 9).

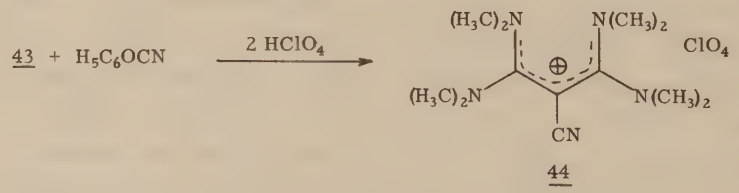
Tabelle 9 Physikalische Daten der Allene 42 und 43

	Ausbeute %	$Kp_{0.01}$ °C	IR cm^{-1}	NMR in C_6D_6 τ
42	72	83	1867	8.82 T, 6H 7.37 S, 12H 6.21 Q, 4H
43	73	52	1894	7.48 S

2.4 Additionsreaktionen des Tetrakisdimethylaminopropadiens

2.4.1 Reaktion mit Phenylcyanat

Um die Reaktivität von 43 zu testen, wurde dieses neue Allen zunächst mit einfachen Elektrophilen umgesetzt. Ließ man 43 mit Phenylcyanat in Äther reagieren, so begann das Lösungsmittel alsbald zu sieden, gleichzeitig entstand ein farbloses Öl. Nachdem der Äther entfernt worden war, löste man das Produkt in wenig Acetonitril. Nach Zugabe von 70proz. Perchlorsäure fiel ein farbloser feinkristalliner Niederschlag 44 aus, der aus Methanol umkristallisiert werden konnte.



44

Der Strukturvorschlag 44 gründet sich auf die Werte der Elementaranalyse und die in Tabelle 10 zusammengefaßten Daten. Bemerkenswert ist die tiefe Lage der Nitrilbande im IR-Spektrum. Sie zeigt nochmals deutlich die hohe Konzentration negativer Ladung am β-C-Atom. Das Radikal-Anion des Tetracyanäthylens [78] besitzt eine Doppelbande

bei 2207 cm^{-1} und 2192 cm^{-1}. Auf jede Nitrilgruppe trifft hier ein Viertel der negativen Ladung. Die Banden für 44 liegen um 10 cm^{-1} tiefer. Mit dem von H.U. Wagner für 34 berechneten Wert von -0.307 besteht also eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Mit der elektronenziehenden Wirkung der Cyangruppe ist auch die Verschiebung der IR-Absorptionen des Cyaninsystems von 1525 cm^{-1} bei 34 zu 1582 cm^{-1} bei 44 zu erklären.

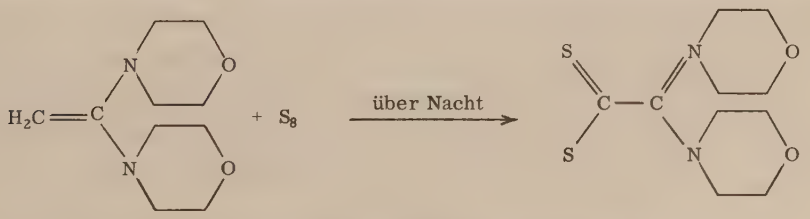
Ein Vorbild für die hier beschriebene Reaktion ist die Umsetzung von Enaminen mit Cyansäureestern [79], die β-Cyan-enamine liefert.

Tabelle 10 Physikalische Daten der Perchlorate 44 und 45

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in DMSO-d_6 τ	UV λ_{max} log ε (Lösgm.)
44	56	201	2195 sh 2185 2010 1582 1557 1520 1083	7.11 6.49 6.48	 313 mμ 4.29 262 mμ 4.12 ($CHCl_3$)
46	74	> 250 Zers.	2015 1640 1628 1528 1080	7.12 S, 24H 6.39 S, 1H	320 mμ 3.71 250 mμ 4.16 (CH_3CN)

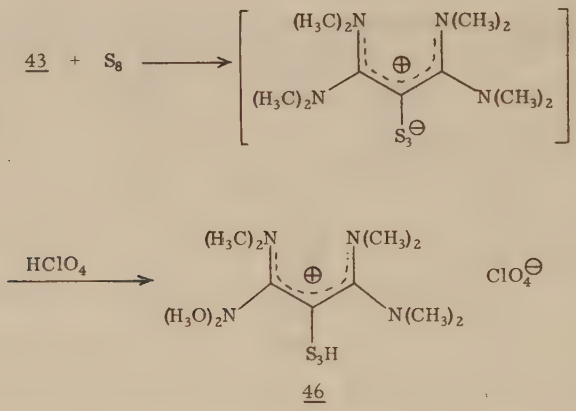
2.4.2 Umsetzung mit Schwefel

Clemens, Bell und O'Brien [80] war es gelungen, Ketenaminale mit Schwefel umzusetzen;



dies erschien als eine weitere interessante Reaktionsmöglichkeit für 43.

Ein Äquivalent Schwefel wurde in einem Gemisch aus Methylenchlorid/Äther suspendiert. Gab man hierzu bei Raumtemperatur das Allen 43, so ging der Schwefel sofort in Lösung. Nach etwa 1/2 Stunde hellte sich die zunächst tiefbraune Mischung auf, und aus der weinroten Lösung fiel allmählich ein gelbes Produkt aus. Nach weiteren 30 Min. wurde die Suspension mit überschüssiger Perchlorsäure versetzt. Das nun in großer Menge anfallende Kristallpulver 46 wurde abgesaugt und aus Methanol-DMSO umkristallisiert.



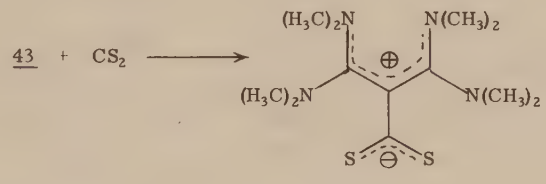
46

Die Elementaranalyse stützt die vorgeschlagene Formel 46. Die Cyaninstruktur wird durch die spektralen Daten (Tabelle 10) belegt. Die Lage der N-CH_3-Signale im NMR-Spektrum ist identisch mit der von 34. Die Ähnlichkeit der UV-Spektren von 46 und 34 ist auffallend.

Das IR-Spektrum besitzt bei 1640 und 1630 cm^{-1} eine Doppelbande, außerdem zeigt es die Absorption für das Perchlorat-Ion bei 1080 und 2015 cm^{-1}. Es fehlt jedoch eine deutliche Bande für die SH-Schwingung zwischen 2500-2600 cm^{-1}. Von verschiedenen Mercaptanen [81] ist jedoch bekannt, daß diese Absorption manchmal wegen geringer Intensität nur schwer zu finden ist. IR-Spektren von organischen Hydrogentrisulfiden [82] sind noch nicht beschrieben. Das "fingerprint"-Gebiet des Spektrums ist sehr linienarm, was auch mit der vorgeschlagenen hochsymmetrischen Struktur in Einklang steht.

2.4.3 Additionsreaktionen mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid

Elektronenreiche Doppelbindungssysteme bilden mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid instabile dipolare Addukte [29,30,67]. Wie zu erwarten, reagierte auch 43 leicht mit CS_2. Führte man die Reaktion in Äther bei 0°C durch, so fiel innerhalb einer halben Stunde ein leuchtend rotes kristallines Pulver aus, das unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur abgesaugt werden konnte.



47

Die Werte der Elementaranalysen sind befriedigend, wenn man bedenkt, daß die Verbindung nicht umkristallisiert werden konnte. Die intensive rote Farbe und die weiteren Daten (Tabelle 11) sprechen für die dipolare Struktur [29,30,67] 47. Die Aufspaltung der Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen im NMR-Spektrum liegt wahrscheinlich an der außerordentlichen sterischen Hinderung der Rotationen in 47.

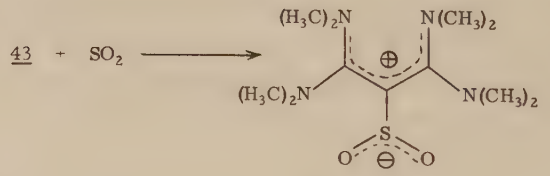
Im Gegensatz zu allen bisher isolierten "Schwefelkohlenstoff-Dipolen" erwies sich 47 als sehr stabil. Wochenlang konnte es bei Raumtemperatur in einer abgeschmolzenen Ampulle aufbewahrt werden, ohne daß sich die Substanz merklich zersetzte. An der Luft färbte sich 47 nur langsam orange und zerfloß dann allmählich zu einem dunkelroten Öl.

Alle bisher isolierten "SO_2-Dipole" zersetzten sich bei Raumtemperatur [30]. Die Stabilität von 47 ermutigte zu einem neuen Versuch.

Bei -40°C wurde Schwefeldioxid kurz in Äther eingeleitet, danach gab man eine ätherische Lösung von 43 hinzu. Es fiel sofort ein zitronengelber Niederschlag aus. Um die Fällung zu vervollständigen wurde noch weitere fünf Minuten Schwefeldioxid eingeleitet. Anschließend wurde das Produkt bei -60°C unter Stickstoffatmosphäre abgesaugt und mit Äther kräftig gewaschen. Nachdem Lösungsmittelreste im Hochvakuum entfernt worden waren, erhielt man ein jetzt gelbbraunes Pulver 48 , das sich bei Raumtemperatur unter Stickstoff stundenlang unverändert aufbewahren ließ. An der Luft zerfloß es aber schnell zu einem dunklen Öl, wobei der Geruch von Schwefeldioxid festgestellt werden konnte.

Tabelle 11 Physikalische Daten der Addukte 47, 48, 49

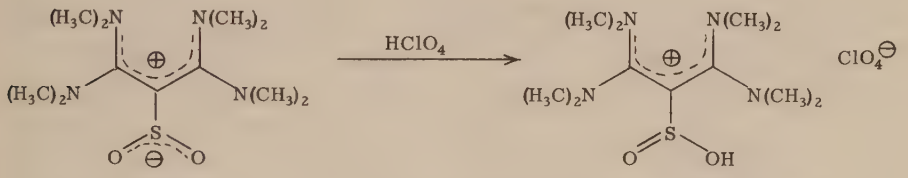
	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR chem. Versch. in τ (Lösgm.)	UV λ_{max} log ε (Lösgm.)
47	73	> 190 (Zers.)	1530 1498	6.92 7.08 7.14 7.21 (CD_3CN)	
48	70		1630 1564 1526 1015 969	6.92 S, 12H 7.02 S, 12H ($CDCl_3$)	
49	87	265	2005 1627 1600 1527 1515 1085	7.07 S (CD_3CN/DMSO-d_6)	320 mμ 3.84 250 mμ 4.12 (CH_3CN)



48

Die beiden Signale der Protonen der Dimethylaminogruppen von 48 liegen in dem für 34 und den anderen bisher behandelten Cyaninen charakteristischen Bereich. Das IR-Spektrum zeigt die für diese Verbindungen üblichen Banden bei 1630, 1564 und 1526 cm^{-1}. S. Detoni und D. Hadzi [83] geben für das Benzolsulfinat-Ion zwei Banden bei 1020 und 980 cm^{-1} an. Das Spektrum von 48 besitzt Absorptionen mittlerer Intensität bei 1015 und 970 cm^{-1}. All diese Daten stützen den Strukturvorschlag 48. Eine Analyse konnte wegen der Empfindlichkeit der Substanz nicht angefertigt werden.

Um ein stabiles Derivat von 48 zu gewinnen, wurde der Dipol in absolutem Methylenchlorid gelöst und mit Perchlorsäure protoniert. Ein saubereres Produkt erhält man jedoch, wenn man 48 in einem Gemisch aus Äther und Methylenchlorid bei -40°C herstellt. In diesem Gemisch bleibt der Dipol in Lösung. Gibt man nun Perchlorsäure hinzu, so entsteht, ebenso wie bei der zuerst beschriebenen Methode, sofort ein orangefarbener Niederschlag. Löst man diese neue Verbindung nach dem Abnutschen in DMSO, so verschwindet die zunächst beobachtete Farbe und mit Essigester läßt sich ein gelbes Produkt 49 ausfällen.



48 49

Die beiden farbigen Verbindungen haben praktisch identische IR-Spektren.

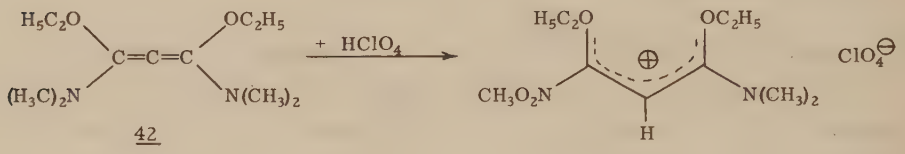
Die Struktur von 49 ergibt sich aus chemischen und physikalischen Befunden. Eine wäßrige Suspension dieser Substanz reagiert stark sauer. Die bekannte thermische Instabilität [86] der Sulfinsäuren zeigt auch 49. Hieran scheiterten alle Umkristallisationsversuche. Die nicht ganz befriedigenden Analysenwerte spiegeln dies wieder. Die NMR- und die IR-Daten (Tabelle 12) belegen die Cyaninstruktur und die Anwesenheit des Perchlorat-Ions. Die Bande dieses Ions bei 1085 cm^{-1} ist außergewöhnlich breit und intensiv, da in diesem Bereich auch die Sulfinsäuren absorbieren [83]. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß das Proton der Sulfinsäure bei dem erwarteten Wert von -0.4 τ [84] nicht gefunden wird. Dies ist aber im Einklang mit dem Befund von Barker, Ellis und Wilson [85], daß saure Protonen in Dimethylsulfoxid-d_6 durch Deuterium ersetzt werden.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß 49 die erste Sulfinsäure ist, die durch einfache Umsetzung von SO_2 mit einem elektronenreichen Olefin und anschließender Protonierung dargestellt wurde. Diese Reaktion erinnert an die Herstellung von Sulfinsäuren aus Grignardverbindungen und Schwefeldioxid [86].

2.5 Additionsreaktionen des 1.3-Bisdimethylamino-1.3-bisäthoxy-propadiens

2.5.1 Reaktion mit Perchlorsäure

Die naheliegende Umsetzung mit Säuren, die zum Cyanin zurückführen sollte, wurde bei 43 bisher noch nicht durchgeführt. Da diese Reaktion aber ein sehr einfacher Strukturbeweis für die neuen Allene ist, wurde 42 bei -65°C mit Perchlorsäure umgesetzt.

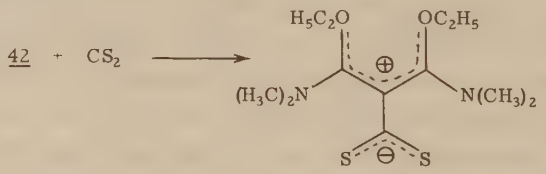


42 50

Das ausgefallene farblose Produkt wurde aus Essigester umkristallisiert und anhand der Analysenwerte und der spektralen Daten (Tabelle 12) als 50 charakterisiert. Hiermit ist auch ein chemischer Strukturbeweis für 42 erbracht.

2.5.2 Additionsreaktionen mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid

Die Erfolge bei der Umsetzung von 43 mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid ermutigten, diese Reagenzien auch auf 42 einwirken zu lassen.



51

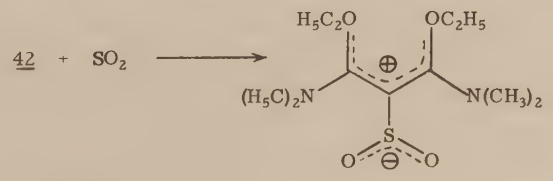
Mit Schwefelkohlenstoff erhält man, ebenso wie bei 43, ein leuchtend rotes, kristallines Pulver. Die Analysenwerte und die spektralen Daten (Tabelle 12) belegen die vorgeschlagene Struktur 51.

Bei der Umsetzung mit Schwefeldioxid entstand auch ein gelbes Pulver, das jedoch nicht stabil war. Schon beim Trocknen im Hochvakuum bei -60°C zersetzte sich die Verbindung. In einer Mischung aus $CDCl_3$ und SO_2 ging 42 bei tiefen Temperaturen mit rein-

Tabelle 12 Physikalische Daten der Addukte 50, 51, 52, 53

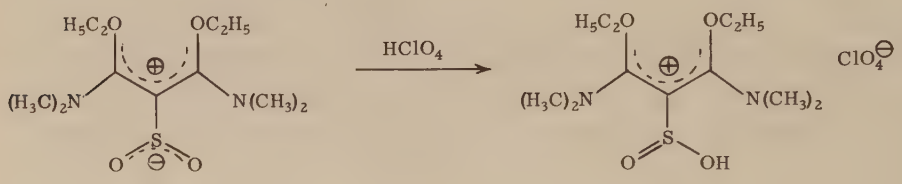
	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR chem. Verschiebung in τ (Lösgm.)
50	61	76	2010 1596 1566 1510 1087	8.59 T, 6H 6.87 S, 12H 5.85 S, 1H 5.80 Q, 4H ($CDCl_3$)
51	70	73	1618 1568	8.59 T, 6H 6.76 S, 12H 5.53 Q, 4H ($CDCl_3$)
52	100			8.58 T, 6H 6.82 S, 12H 5.77 Q, 4H ($CDCl_3/SO_2$)
53	91	107-108	2005 1655 1085	8.52 T, 6H 6.57 S, 12H 6.52 S, 6H 5.32 Q, 4H (CD_3CN)

gelber Farbe in Lösung. Das bei -25°C aufgenommene NMR-Spektrum (Tabelle 12) beweist, daß sich der Dipol gebildet hatte:



52

Auf dem bei 49 beschriebenem Wege gelingt auch die Protonierung dieses SO_2-Dipols:



52 53

53 fällt als farbloses Pulver aus, das in wäßriger Suspension Indikatorpapier rot färbt. Die weitere Strukturaufklärung stieß wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung in Lösung auf erhebliche Schwierigkeiten. Nur mit Mühe konnte ein befriedigendes NMR-Spektrum angefertigt werden. Alle Kristallisationsversuche führten nur zu immer unreineren Präparaten, weshalb auch die Werte der Elementaranalyse nicht ganz den Erwartungen entsprechen. Vergleicht man die in Tabelle 12 zusammengefaßten Daten von 53 mit den für 49 geltenden Werten, so erscheint die vorgeschlagene Struktur jedoch als gesichert.

3. Zusammenfassung von Kapitel I

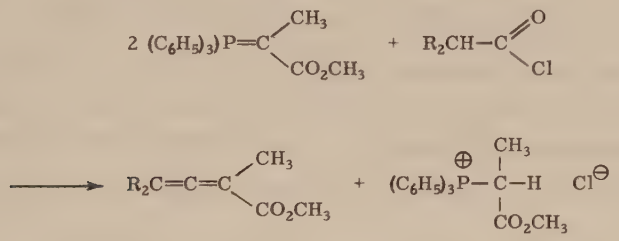
Es konnte gezeigt werden, daß schwefelsubstituierte Allene mit Benzolsulfonylisocyanaten und Cyanäthylenen Cycloaddukte bilden. Als Zwischenprodukte sind dabei Dipole anzunehmen, die in einigen Fällen nachgewiesen werden konnten.

Die neuen elektronenreichen Allene 42 und 43 erwiesen sich als thermisch stabile, jedoch sehr luftempfindliche Substanzen. Die beschriebenen Umsetzungen mit einigen Elektrophilen demonstrieren ihre Reaktivität. Die isolierten Produkte zeigen das ausgeprägte Bestreben von 42 und 43, das in den zu ihrer Synthese verwendeten Salzen 33 und 34 vorhandene Strukturelement eines Cyanin-Kations zurückzubilden.

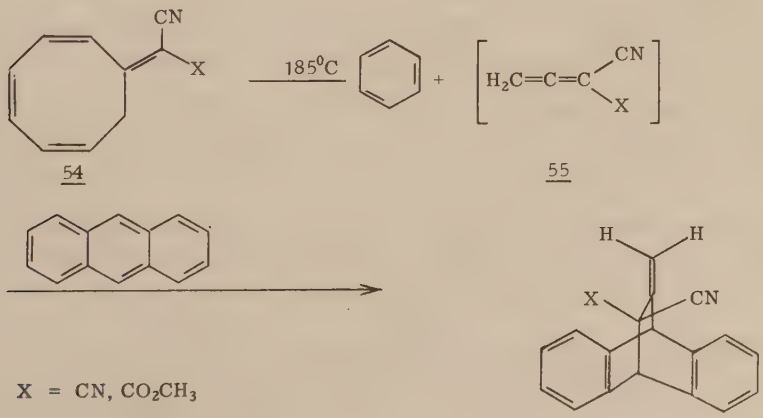
II. Cycloadditionen an elektronenarme Allene

1. Einige Synthesen elektronenarmer Allene

Bis auf einige Diels-Alder-Reaktionen [87] ist bisher über Cycloadditionen elektronenarmer Allene sehr wenig bekannt. Insbesondere ist die (2+2)-Cycloaddition noch nicht untersucht worden. Teilweise liegt dies wohl an dem Mangel reaktiver elektronenarmer Allene. Gut zugänglich waren bisher nur Propadiene, die eine stark elektronenanziehende Gruppe, wie die Ester- [88,87], Carbonyl- [87] oder Nitrilfunktion [89] tragen. Hervorzuheben ist hier die allgemein anwendbare Synthese von H.J. Bestmann und H. Hartung für Allenester, die im nachstehenden Formelschema skizziert ist:



Allene mit zwei oder mehreren der erwähnten elektronenanziehenden Gruppen sind weitgehend unbekannt. Eine Ausnahme bildet der schon 1928 [90] dargestellte Glutinsäuredimethylester. Während unsere Untersuchungen durchgeführt wurden, berichteten Mukai und Tonisawa [91] über die Pyrolyse von 54 in Gegenwart von Anthracen:



Die Abfangprodukte beweisen das Auftreten von 55.

Schließlich sei noch das interessante Benzolsulfonylpropadien 56 aufgeführt, das Stirling [92] durch Isomerisierung gewann.

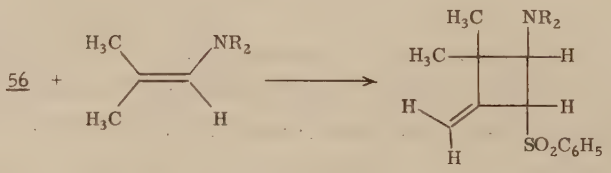
$$H_5C_6{-}SO_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Al_2O_3} H_5C_6{-}SO_2{-}CH{=}C{=}CH_2$$

56

2. Umsetzungen von Benzolsulfonylpropadien mit Enaminen

Schon F. Arndt und B. Eistert [93] haben auf die starke elektronenziehende Wirkung der Sulfonylgruppe hingewiesen. Zum Studium der (2+2)-Cycloadditionen der elektronenarmen Allene wurde 56 als erster Vertreter dieser Klasse ausgewählt.

Tropfte man bei Raumtemperatur zu einer ätherischen Lösung von 56 eine Lösung der 1-Aminoisobutene 57, so verschwand innerhalb von 2 Stunden der Enamingeruch. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden war, kristallisierten die Cycloaddukte 58 nach Anreiben aus.



57 a: R = CH_3 58 a: R = CH_3

57 b: R = $(CH_2)_4$ 58 b: R = $(CH_2)_2$

Die Elementaranalysen von 58 a, b ergeben die erwarteten Werte. Das IR-Spektrum von 58 a zeigt Absorptionen der exocyclischen Doppelbindung, des Phenylkerns und die Doppelbande der Sulfonylgruppe bei 1670, 1585, sowie 1305 und 1147 cm^{-1}. Das NMR-Spektrum besteht aus den Signalen der an den Ringen gebundenen Methylgruppen bei 9.02 und 8.84 τ, einem Singulett bei 7.86 τ, das der Dimethylaminogruppe entspricht, den Dubletts für die tertiären Protonen in α-Stellung zum Stickstoff, bzw. zur Sulfonylgruppe bei 7.31 und 5.63 τ. Schließlich sind noch zwei Multipletts bei 4.9 τ und zwischen 2.5 und 2.0 τ zu erkennen, die den vinylischen Protonen an der exocyclischen Doppelbindung bzw. den fünf Protonen des Phenylkerns zugeordnet werden können.

Die Struktur von 58b läßt sich auf dem gleichen Wege aus den in Tabelle 13 zusammengefaßten Daten ableiten.

Tabelle 13 Physikalische Daten der Cyclobutane 58a, b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ chem. Versch. in τ
58a	32	69-70	1670 1585 1305 1147	9.02 S, 3H 5.63 M, 1H 8.84 S, 3H 4.90 M, 1H 7.8 S, 6H 2.25 M, 5H 7.31 D, 1H
58b	31	91-92	1668 1584	9.07 S, 3H 7.16 D, 1H 8.83 S, 3H 5.57 M, 1H 8.31 M, 4H 4.90 M, 1H 7.56 M, 4H 2.25 M, 5H

Ein dipolares Zwischenprodukt konnte weder isoliert noch nachgewiesen werden, Da es das Ziel dieser Arbeit war, Aussagen über die Struktur solcher Dipole zu machen, erwies es sich als unumgänglich, Synthesen für neue elektronenarme Allene auszuarbeiten.

3. Synthese von 1.1-Bisalkoxycarbonyl-allenen

Analog der von Bestmann und Hartung [88] angegebenen Methode wurden das von Horner und Oediger [94] dargestellte Triphenylphosphin-dicarbäthoxymethylen 59b und der zusätzlich synthetisierte Dimethylester 59a mit Diphenylketen umgesetzt.

$$(H_5C_6)_2C{=}C{=}O \;+\; (H_5C_6)_2P{=}C(CO_2R)_2 \longrightarrow (H_5C_6)C{=}C{=}C(CO_2R)_2 + (C_6H_5)P{=}O$$

59a: R = CH_3 60a: R = CH_3

59b: R = C_2H_5 60b: R = C_2H_5

Eine benzolische Lösung der beiden Komponenten wurde sechs Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und trennte die

1.1-Dicarbalkoxy-3.3-diphenylpropadiene 60a,b chromatographisch von dem mitentstandenen Triphenylphosphinoxid ab. Dann wurden die Produkte zweimal aus Aceton umkristallisiert. Sie fielen so in Ausbeuten von über 40% analysenrein an.

Die Strukturen werden durch die C,H-Analyse, die osmometrisch bestimmten Molekulargewichte und die spektralen Daten belegt (Tabelle 14). Besonders charakteristisch sind die Allenbanden bei 1925 cm^{-1}. Es war damit erstmals gelungen, mit Triphenylphosphin-dicarbalkoxymethylenen eine Wittig-Reaktion durchzuführen.

Tabelle 14 Physikalische Daten des Triphenylphosphinmethylens 59a und der Allene 60a,b

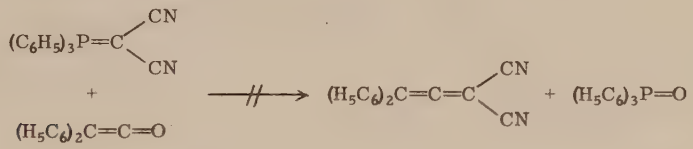
	Ausbeute	Schmp.	IR in KBr	NMR in $CDCl_3$ chem. Versch. in τ
59a	66	109-110	1710 1630 1588	6.65 S, 6H 2.48 S, 15H
60a	44	123-124	1933 1748 1705 1594	6.18 S, 6H 2.63 S, 10H
60b	42	116-117	1924 1743 1700 1584	8.70 T, 6H 5.73 Q, 4H 2.65 S, 10H

Enttäuschend verliefen jedoch Versuche, die neuen Allene als Cycloadditionspartner einzusetzen. 60a und b erwiesen sich als außerordentlich reaktionsträge. Der Grund ist wohl die Größe der Esterfunktionen, die eine koplanare Einstellung verhindert. Die röntgenographisch bestimmte Struktur des Dikaliumäthylentetracarboxylats [95] stützt diese Vorstellung. Auch der große Reaktivitätsunterschied zwischen TCNE [96] und Tetracarbäthoxyäthylen [97] dürfte die gleiche Ursache haben.

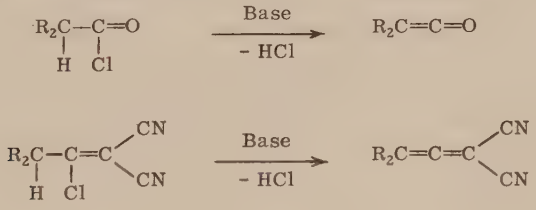
4. 1.1-Dicyanallene

4.1 Syntheseversuche von 1.1-Dicyanallenen

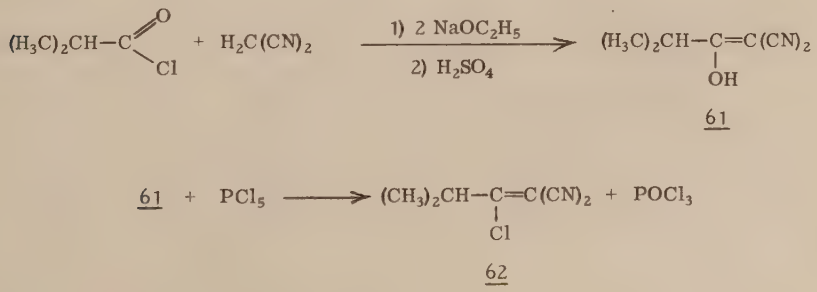
Der Vergleich der Reaktivitäten von TCNE und Tetracarbäthoxyäthylen beinhaltet schon die Lösung des Problems, die in der Synthese eines 1.1-Dicyanallens lag. Zunächst wurde versucht, Triphenylphosphindicyanmethylen [94] mit Diphenylketen zur Reaktion zu bringen. Dies gelang jedoch nicht.



Es ist seit langem bekannt, daß die Dicyanmethylengruppierung große Ähnlichkeit mit der Carbonylfunktion besitzt [98,100]. Unter diesem Blickwinkel sind 1.1-Dicyanallene Ketenanaloga. Zur Synthese der Ketene wird häufig mit einer Base aus den entsprechenden Säurechloriden HCl abgespalten [39].

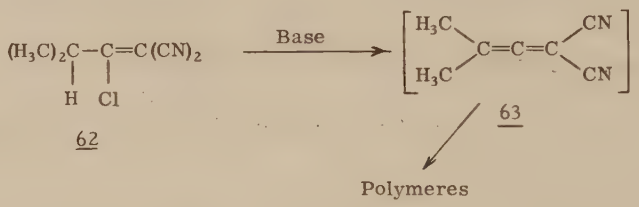


Durch Übertragung dieses Prinzips auf Chloralkylidenmalodinitrile ergibt sich eine einfache Darstellungsmethode der gewünschten Allene. Die Synthese des Ausgangsprodukts 62 basiert auf bekannten Verfahren [99,100]:



Die Strukturen von 61 und 62 werden durch die physikalischen Daten (Tabelle 15) und die Analysenwerte belegt.

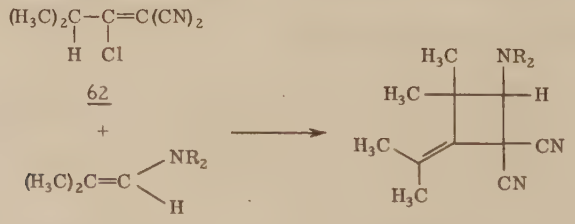
Setzte man 62 mit Triäthylamin oder sterisch gehinderten Basen, wie 1.8-Bisdimethylaminonaphthalin um, so entstanden sofort orange Lösungen, aus denen sich sehr schnell ein dunkles Öl abschied. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um ein Polymeres des 1.1-Dicyan-3-methylbutadiens(1.2).



Alle Versuche 63 zu isolieren oder auch nur in Lösung nachzuweisen, scheiterten an seiner Instabilität.

4.2 Abfangprodukte des 1.1-Dicyan-3-methylbutadiens(1.2)

Tropfte man unter heftigem Rühren eine Lösung von 62 in Äther zu zwei Äquivalenten Enamin, so bildete sich an der Eintropfstelle sofort ein roter Fleck, der bald wieder verschwand. Später färbte sich die Lösung allmählich dunkler. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther abdestilliert und der zurückgebliebene Teer mehrmals mit heißem n-Hexan extrahiert. Beim Abkühlen dieser Lösung bildeten sich große Kristalle. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Hexan konnten schließlich die analysenreinen Methylencyclobutane 65a und b in mäßiger Ausbeute isoliert werden:



57a: R = CH_3

57b: R = $(CH_2)_4$

65a: R = CH_3

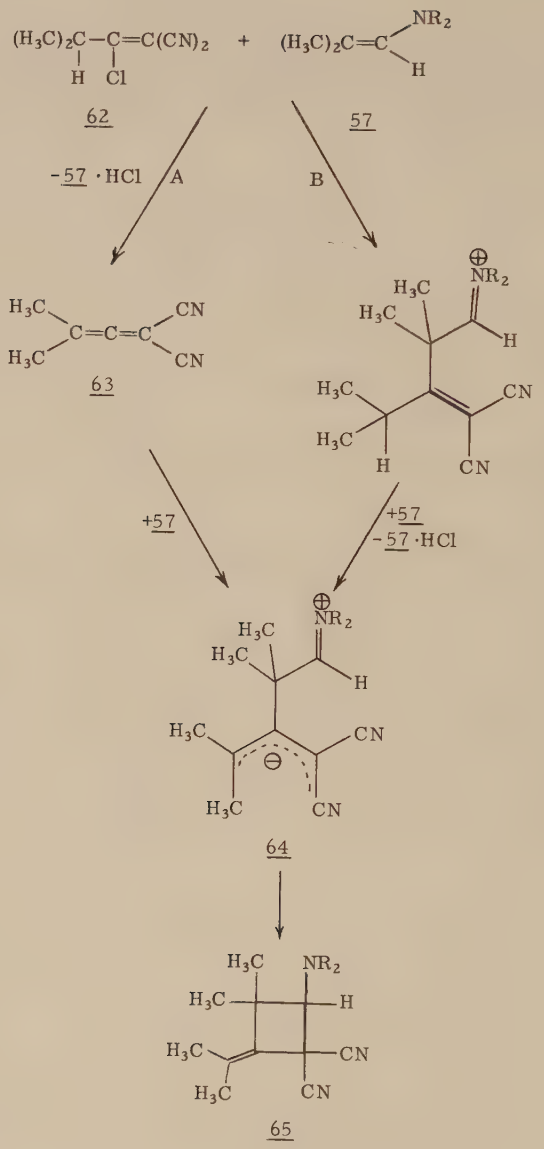
65b: R = $(CH_2)_2$

Die Strukturen von 65a,b werden durch die spektralen Daten belegt (Tabelle 15). Die Banden in den IR-Spektren bei 1695 cm^{-1} entsprechen den Absorptionen exocyclischer Doppelbindungen an Vierringen [81]. Nimmt man die NMR-Spektren in CCl_4 auf, so findet man je zwei Signale für die direkt an den Vierring gebundenen und die vinylischen Methylgruppen, das tertiäre Proton erscheint als Singulett. Die Signale der Substituenten R entsprechen den Erwartungen.

Tabelle 15 Physikalische Daten der Dicyanbutene(1) 61, 62 und der Methylencyclobutane 65a,b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR chem. Versch. in τ (Lösgm.)
61	69	93-94	3080 2237 2225 1555	8.70 D, 6H 6.85 M, 1H 0.18 S, 1H ($CDCl_3$)
62	79	$Kp_{0,1}$ = 60-61	2230 1572	8.72 D, 6H 6.49 M, 1H ($CDCl_3$)
65a	8.4	107-108	2238 1683	8.62 S, 3H 8.69 S, 3H 8.21 S, 3H 8.12 S, 3H 7.70 S, 6H 7.22 S, 1H (CCl_4)
65b	9.1	124-125	2240 1695	8.66 S, 3H 8.61 S, 3H 8.23 S, 3H 8.14 S, 3H 8.12 M, 4H 7.37 M, 4H 7.11 S, 1H (CCl_4)

Schema IV Bildungsweisen von 65



4.3 Die dipolare Zwischenstufe der Vierringbildung

Das Schema IV gibt die beiden denkbaren Mechanismen der Bildung von 65 wieder. Der Weg A führt von 62 über HCl-Abspaltung zum Allen 63, das dann die zweistufige Cycloaddition eingeht. Der Weg B besteht aus einer "Acylierung" des Enamins 57 durch 62 und anschließender Deprotonierung des Produkts, die zum Dipol 64 führt. Hier vereinigen sich beide Wege wieder. Schließlich ergibt der Ringschluß von 64 die Cycloaddukte 65.

Es ist nicht möglich, zwischen diesen beiden Mechanismen zu unterscheiden, da die Reaktion nicht einheitlich verläuft, wie die beträchtliche Teerbildung zeigt. Das Schema IV macht aber deutlich, daß auf jeden Fall der Dipol 64 durchlaufen wird. Das Studium dieser Spezies ist aber gerade das Ziel dieser Arbeit.

Wie kann aber gesichert werden, daß 64 tatsächlich auftritt? Zunächst muß wieder auf die Analogie zu den Ketenen verwiesen werden. Huisgen et al. [101] konnten bei der Cycloaddition von Ketenen an Enamine die Existenz von Dipolen wahrscheinlich machen. Außerdem liefern die Umsetzungen von Enaminen mit Di- und Polycyanäthylen in vielen Fällen [31,32] Dipole, die sich sogar isolieren lassen.

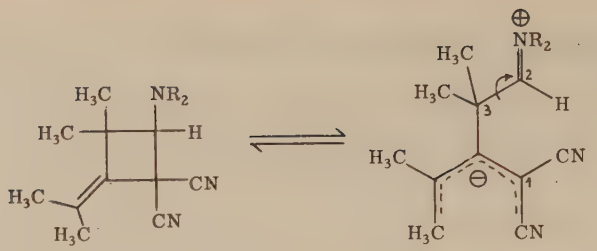
Es gelang schließlich auch, 64 spektroskopisch nachzuweisen. Nimmt man die NMR-Spektren von 65a,b in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril auf, so findet man für die direkt an den Ring gebundenen Methylgruppen nur noch ein Signal, das genau sechs Protonen entspricht. In Chloroform besitzen die Spektren bei erhöhter Temperatur ein Signal, bei Raumtemperatur dagegen zwei Signale für die beiden Methylgruppen. Für 65a beträgt die Koaleszenstemperatur 76 ± 1^0C für 65b 37 ± 1^0C. Für diese Temperaturen [72] beträgt die mittlere Lebensdauer $\tau_a = 0.11$ Sek. für 65a und

$$\tau_b = 0.063 \text{ Sek. für 65b.}$$

Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten lauten:

$$k_a = 9.09 \text{ Sek.}^{-1} \quad \text{und} \quad k_b = 15.9 \text{ Sek.}^{-1}$$

Die Erklärung für diese Abhängigkeit der Spektren von Lösungsmittel und Temperatur ist naheliegend. 65a,b können mit ihren Dipolen 64a,b im Gleichgewicht vorliegen. Im Dipol ist die durch den Pfeil angegebene Rotation um die Bindung C^2-C^3 möglich.



65a: R = CH_3 64a: R = CH_3

65b: R = $(CH_2)_2$ 64b: R = $(CH_2)_2$

Die Drehung bewirkt, daß nicht mehr zwischen den beiden Methylgruppen an C^3 unterschieden werden kann, von denen die eine im Ring 65 zunächst cis-, die andere transständig zur Aminogruppe war. Das Auftreten des Dipols ist für die beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit verantwortlich (vgl. dazu das Gleichgewicht 12a,b $\rightleftharpoons$ 11a,b).

Eine Linienformanalyse ist leider nicht möglich, da die beiden Signale zu dicht beieinander liegen. Aussagen über die Aktivierungsenergie der Drehung sind deshalb nicht möglich.

4.4 Umlagerung der Abfangprodukte

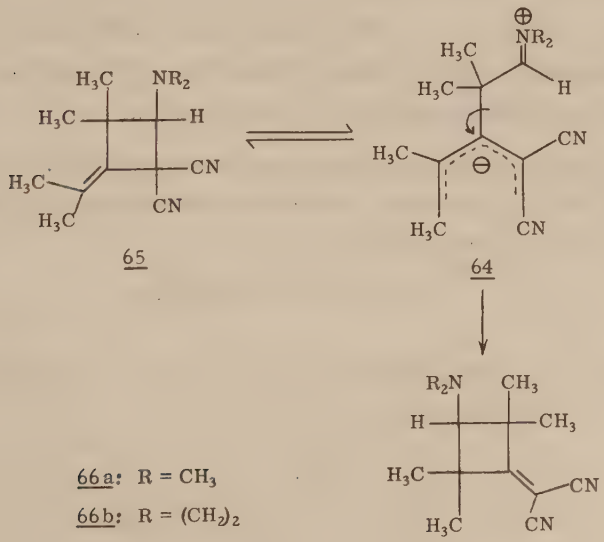
Ließ man 65a,b mehrere Tage in Acetonitril gelöst stehen, so konnte man im NMR-Spektrum bald neue Signale feststellen. Diese wuchsen im Laufe der Zeit auf Kosten der Signale von 65a,b an. Nachdem die Umlagerungen durch mehrstündiges Erhitzen zum Abschluß gebracht worden waren, konnten die neuen Substanzen isoliert und charakterisiert werden (Tabelle 16).

Die Analysenwerte zeigen, daß es sich um Isomere von 65a,b handelt. Die IR-Banden für die Cyangruppen liegen etwas tiefer als dies in 65a,b der Fall ist. Drastisch gesenkt haben sich die Werte der Absorptionen der exocyclischen Doppelbindungen von 1695 auf 1615 cm^{-1}. Die Cyangruppen sind jetzt also mit der Doppelbindung konjugiert.

Tabelle 16 Physikalische Daten der Cyclobutane 66a, b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ chem. Verschieb. in τ
53a	94	123-124	2225 1615	8.55 S, 6H 8.51 S, 6H 7.88 S, 6H 7.78 S, 1H
53b	96	79- 80	2233 1615	8.57 S, 6H 8.52 S, 6H 8.23 M, 4H 7.62 S, 1H 7.56 M, 4H

Das NMR-Spektrum (Tabelle 16) zeigt, daß keine Methylgruppe mehr an eine Doppelbindung gebunden ist. Die Umlagerungsprodukte müssen also die Struktur 66 besitzen.



66a: R = CH_3

66b: R = $(CH_2)_2$

Die Cyclobutane 66 können sich nur bilden, wenn ein Zwischenprodukt - wahrscheinlich der Dipol 64 - auftritt, in dem eine Rotation um die Bindung C^3-C^4 möglich ist. Ein anderer Mechanismus wäre die Dissoziation von 65 in Enamin und Dicyanallen und nachfolgenden erneuten Ringschluß zu 66. Hiergegen spricht jedoch, daß nach Auskunft des NMR-Spektrums während der Umlagerung neben 66a,b kein weiteres Produkt entstand. Stellt man die Instabilität des Dicyanallens 63 in Rechnung, so ist der zweite Mechanismus abzulehnen.

Abschließend kann also festgestellt werden, daß 64 zwei Rotationsmöglichkeiten besitzt, die eine um die Bindung C^2-C^3, die andere um die Bindung C^3-C^4.

Die Umlagerung von 65 in 66 erschien interessant genug, um den Aufwand einer kinetischen Verfolgung dieser Reaktion zu rechtfertigen. Vorversuche zeigten, daß sich 65b bei Temperaturen um $+65^0$C in bequem meßbaren Zeiten umlagerte. 65a erwies sich als bedeutend reaktionsträger.

Bei $+75^0$, $+65^0$ und $+55^0$C wurde die Umlagerung schließlich verfolgt. Hierbei wurde das Verschwinden des Signals des tertiären Protons NMR-spektroskopisch gemessen. Eine dem Lösungsmittel CD_3CN zugefügte kleine Menge Anisol diente als Standard.

Die Reaktion folgt bei allen drei Temperaturen bis zu einem Umsatz von 60% dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung [102]. Weiter konnte leider nicht gemessen werden, da sich die dafür benötigte Menge an 65b nicht mehr löste.

Die gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k und der Halbwertszeiten $t_{1/2}$ sind in der Tabelle 17 zusammengefaßt. Für die Aktivierungsenergie errechnet sich hieraus nach der Arrhenius-Gleichung [102]

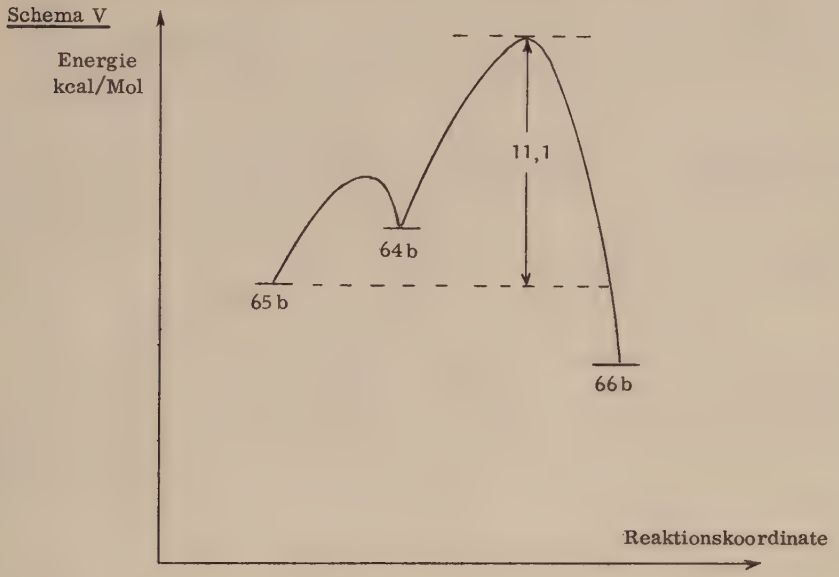
$$E_A = 11.1 \pm 1.0 \text{ kcal/Mol}$$

Tabelle 17 Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Umlagerung von 65b in 66b

^{0}C	k/Sek^{-1}	$t_{1/2}$/ Min.
55	$2.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-4}$	55.0 ± 4.7
65	$3.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-4}$	32.1 ± 2.6
75	$5.8 \pm 0.3 \cdot 10^{-4}$	19.9 ± 1.0

Die bis jetzt experimentell gewonnenen Daten sind in Schema V zusammengefaßt.

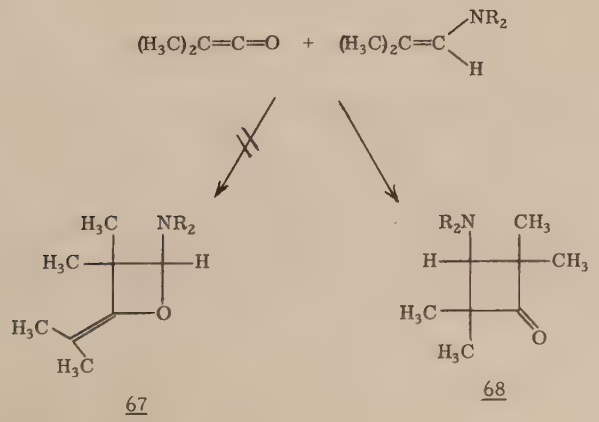
Schema V



4.5 Vergleich der Dicyanallene mit den Ketenen

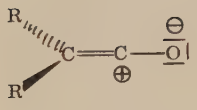
Bisher wurden in diesem Kapitel die Dicyanallene immer mit den Ketenen verglichen. Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß es auch gravierende Unterschiede gibt.

Hasek und Martin [103] erhielten bei der Umsetzung von Dimethylketen mit Enaminen Cyclobutanone 68 und keine Methylenoxetane 67.

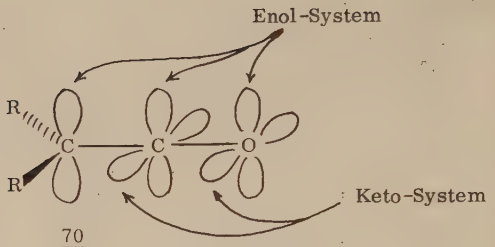


67 68

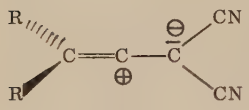
Schema VI



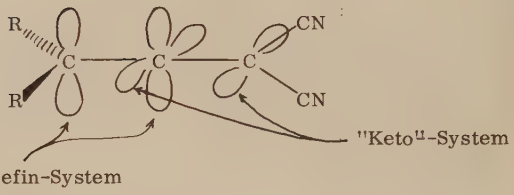
69



70

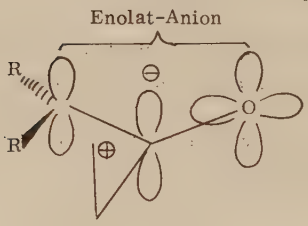


71



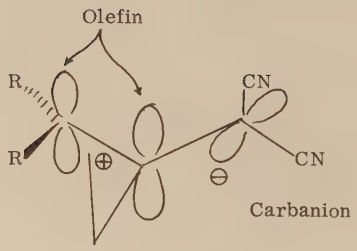
72

Keten-Dipol

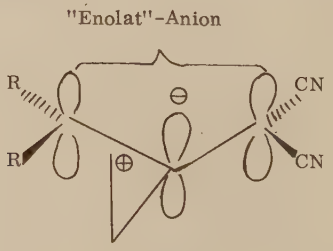


73

1.1-Dicyanallen-Dipol



74



75

Wie schon erwähnt, verläuft diese Cycloaddition zumindest teilweise über einen Dipol [101].

Der Dipol 64 ergibt beim Ringschluß aber vorzugsweise Produkte 65, die den Methylenoxetanen entsprechen. Diese lagern sich dann langsamer in die Analoga der Cyclobutanone 66 um.

Das Schema VI ist ein Versuch den Unterschied in den Reaktionen der Ketene und der Dicyanallene zu erklären.

Das Keten-System 69 und das Allensystem 71 können als Vinylium-Ylide [17] aufgefaßt werden. Ihre Reaktivität sollte also vergleichbar sein.

Die Ketene bestehen aus einem Enol- und einem Keto-System (Formel 70), worauf R. Gompper und H.U. Wagner [104] schon aufmerksam gemacht haben. Die Dicyanallene besitzen dagegen ein Olefin-System und ein "Keto"-System (Formel 72). Dieser Unterschied hat beträchtliche Konsequenzen.

Der Primärschritt der Cycloaddition führt bei den Ketenen - falls die Reaktion in zwei Stufen abläuft - zum Dipol der Struktur 73. Der anionische Teil stellt dabei ein Enolat-Anion dar. Bei den Dicyanallenen liefert der erste Schritt der Reaktion den Dipol 74a. Die negative Ladung befindet sich hier in einem Orbital orthogonal zum Olefin-System. Erst wenn man um die Bindung C^1-C^2 eine Drehung um 90^0 durchführt, gelangt man zum Dipol 75, der dann 73 ähnelt. Natürlich muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß Dipolbildung und Drehung in einem Schritt vonstatten gehen.

Die Unterschiede zwischen den Ketenen und den Dicyanallenen wären einfach zu verstehen, wenn 64 tatsächlich die Struktur 74 besitzen würde.

5. Zusammenfassung von Kapitel II

Es wurden einige Synthesen und Reaktionen elektronenarmer Allene beschrieben. Die Cycloadditionen lieferten in allen Fällen Methylencyclobutane. Es konnte gezeigt werden, daß in polaren Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen den Cycloaddukten 65 und den Dipolen 64 besteht, wobei zusätzlich noch eine Isomerisierung von 65 in 66 beobachtet wurde. Die Aktivierungsenergie dieser Umlagerung wurde bestimmt.

III. Cycloadditionen an Alkenylidencyclopropane

1. Die Alkenylidencyclopropane als ambidente Verbindungen

Die in Kapitel I und II beschriebenen Reaktionen haben ein gemeinsames Merkmal: Stets wurden die Allene von den Reaktionspartnern am mittleren Kohlenstoffatom angegriffen. Es entstehen im ersten Reaktionsschritt entweder einfach 22, 22' oder doppelt allylische 23 Dipole.

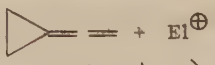
22

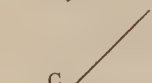
22'

23

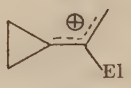
In der Einleitung wurde schon darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung von Allen mit HBr ein Vinyl-Kation als Zwischenstufe auftritt. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob es auch noch andere Allene gibt, bei denen eine ähnliche Zwischenstufe gebildet wird. Bei den von H.C. Hartzler [105] synthetisierten Alkenylidencyclopropanen scheint dies möglich zu sein. Setzt man sie mit einem Elektrophil El^+ um, so sind formal drei Produkte möglich (Schema VII):

Schema VII



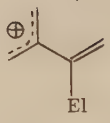


76



77

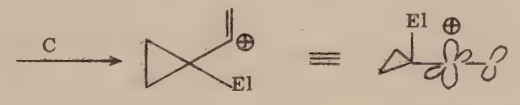
79



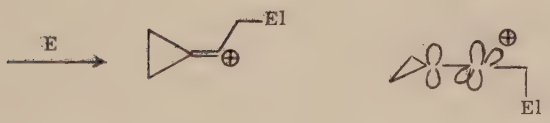
78

Beim Angriff in der Mitte (Weg D) entsteht das Allylkation 77, in dem der Dreiring einen Teil der positiven Ladung trägt. Deshalb besteht die Möglichkeit der Ringöffnung [106] zum Allylkation 78. Es sei darauf hingewiesen, daß die Öffnung des Dreirings dem Entstehen der positiven Ladung nicht nachgeschaltet zu sein braucht.

Die Wege C und E führen zu Vinylkationen. Betrachtet man die Stellung der Orbitale in 76, erscheint der Weg C von vornherein als ungünstig.



76 76



79 79

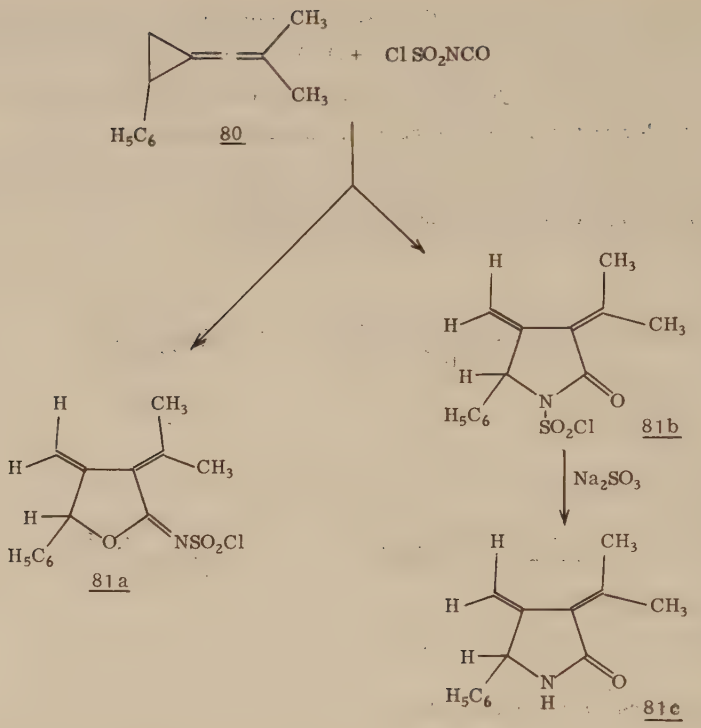
In 76 steht das leere Orbital senkrecht auf der Ringebene. Zahlreiche Autoren [107, 108, 109] haben nachgewiesen, daß diese Konformation die ungünstigste ist. In 76 selbst — also am Ende der Reaktion — kann sich das leere Orbital natürlich leicht in die günstige bisektische Konformation drehen, nur schwer dagegen während der Reaktion, da Drehung um die dann noch nicht ganz aufgehobene Doppelbindung nur unter Aufwendung erheblicher Energiebeträge möglich ist. Durch die verbliebene Doppelbindung ist 79 dagegen in der günstigsten Konformation fixiert.

Nach diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß bei Umsetzungen der Alkenylidencyclopropane mit Elektrophilen eine Konkurrenz zwischen den Wegen (D) und (E) besteht.

2. Cycloadditionen an Alkenylidencyclopropane

2.1 Umsetzungen mit Sulfonylisocyanaten

Tropfte man 1-(-2-Methylpropenyliden)-2-phenylcyclopropan 80 zu einer Lösung von Chlorsulfonylisocyanat in Äther, so entstanden in exothermer Reaktion zwei Produkte in jeweils 30% Ausbeute.



81a fällt bei der Aufarbeitung kristallin an und kann leicht analysenrein erhalten werden. 81b blieb jedoch trotz aller Bemühungen ein braunes Öl. Es wurde deshalb mit Natriumsulfit bei pH 7-8 reduziert [112], wobei das gut kristallisierende γ-Lactam 81c entstand.

Die Struktur von 81a ergibt sich aus den spektralen Daten (Tabelle 18). Die sehr intensive Bande bei 1547 cm^{-1} ist der Valenzschwingung der ungesättigten Lactonimin-N-sulfochlorid-Gruppierung zuzuordnen [113]. Die Signale des NMR-Spektrums bei 4.82 und 4.47 τ zeigen, daß zwei olefinische Protonen vorhanden sein müssen. Die tiefe Lage des tertiären Protons bei 3.90 τ entspricht den Erwartungen [114].

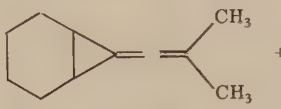
81c wird durch die Bande bei 1685 cm^{-1} als ungesättigtes γ-Lactam ausgewiesen [81]. Wieder sind zwei olefinische Protonen im NMR-Spektrum zu finden. Das Signal des tertiären Protons erscheint jetzt bei einem um etwa 1 τ höheren Wert.

Als nächstes Alkenylidencyclopropan wurde 7-(-2-Methylpropenyliden)-bicyclo-[4.1.0]-heptan 82 mit Chlorsulfonyl- und Tosylisocyanat umgesetzt. CSI reagierte schon bei

Tabelle 18 Physikalische Daten des Lactonimins 81a, der Lactame 81c, 84a,b und der Ester 86a,b

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
81a	35	101 Zers.	1640 1620 1547	7.68 S, 3H 3.80 S, 1H 7.38 S, 3H 2.60 S, 5H 4.82 S, 1H 4.47 S, 1H
81c	23	152-153	3180 1685 1630 1600 887	7.95 S, 3H 4.70 S, 1H 7.52 S, 3H 2.70 S, 5H 5.02 S, 1H 4.98 S, 1H
84a	45	76-77	1843 1829 1779 1020	8.69 M, 4H 8.52 S, 3H 8.48 S, 3H 8.07 M, 6H
84b	48	144	1843 1809 1768 1595	8.82 S, 3H 2.65 D, 2H 8.71 M, 4H 2.09 D, 2H 8.65 S, 3H 8.19 M, 6H 7.53 S, 3H
86a	55	58-59	1738 1585 1005	8.73 M, 4H 8.60 S, 6H 8.23 M, 7H 6.27 S, 3H 6.00 S, 3H
86b	72	110-111	1740 1587 1012	8.72 M, 4H 6.29 S 3H 8.64 S, 6H 2.70 D 2H 8.12 M, 7H 2.12 D 2H 7.58 S, 3H

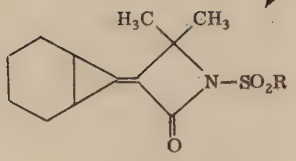
Raumtemperatur in Äther, Tosylisocyanat erst bei der Siedetemperatur des als Lösungsmittel verwendeten Acetonitrils.

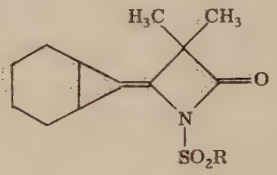


+ RSO_2NCO

R = Cl, CH_3-C_6H_4

82





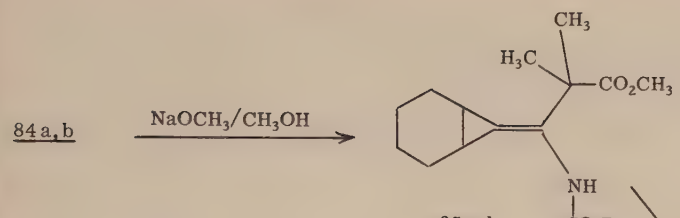
83 a, b: R = Cl, H_3C-C_6H_4-

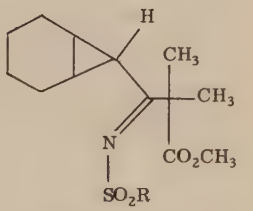
84 a: R = Cl

84 b: R = H_3C-C_6H_4

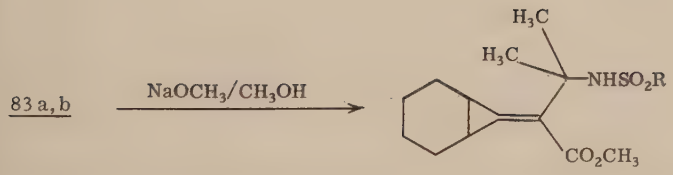
Die spektralen Daten (Tabelle 18) sind mit beiden Strukturen - 83 und 84 - zu vereinbaren. Die hochliegenden Carbonylfrequenzen bei 1829 bzw. 1809 cm^{-1} weisen auf N-Sulfonyl-β-Lactame hin [115]. Die Banden bei etwa 1775 cm^{-1} sind den Doppelbindungen zwischen Drei- und Vierring zuzuordnen [116].

Die Unterscheidung zwischen 83 und 84 gelingt, indem man die Produkte nach R. Graf [117] mit Natriummethylat in Methanol umsetzt.





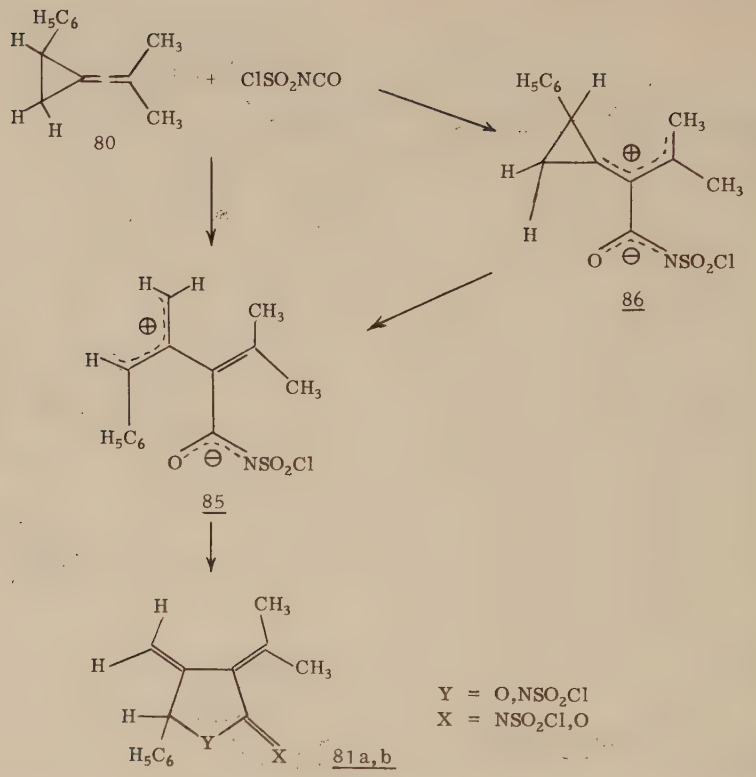
86 a: R = OCH_3
86 b: R = $-C_6H_5-CH_3$



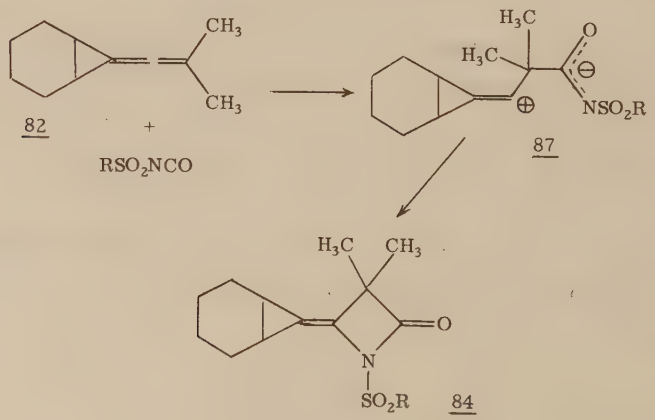
87

Sind die Strukturen 84 richtig, müssen zunächst β,γ-ungesättigte Ester 85 entstehen. 83 liefern dagegen Verbindungen, die ein Strukturelement des Feist'schen Esters enthalten [118]. Auf Grund der hochliegenden IR-Frequenzen bei 1740 cm^{-1} ist die Entscheidung eindeutig zugunsten von 84 zu treffen. Die Banden bei 1585 cm^{-1} zeigen zudem [119], daß sich letzten Endes über 85 die Sulfonylimine 86 gebildet haben.

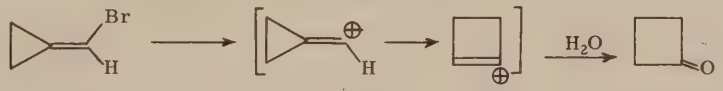
Im einleitenden Teil dieses Kapitels wurde gezeigt, daß sich Elektrophile auf den Wegen D und E an Alkenylidencyclopropane addieren können. Die Reaktion von 80 mit Chlorsulfonylisocyanat scheint D zu folgen.



Der Weg E wird dagegen bei der Umsetzung von 82 mit Sulfonylisocyanaten beschritten.

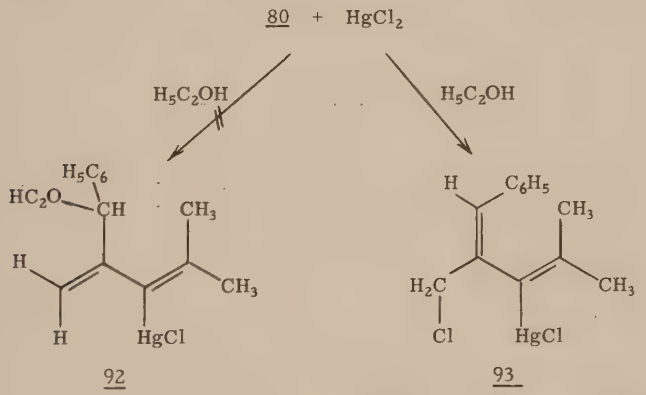


Die relativ hohe Stabilität des Vinylkations 87 (bzw. 79 Schema VII) wird durch ein Solvolyseexperiment belegt, das kürzlich durchgeführt wurde [120]. 88 läßt sich schon bei 100°C in einem Gemisch aus Dioxan und Wasser zu 91 verseifen. 89 und 90 sollen dabei als Zwischenprodukte auftreten.



88 89 90 91

Die Mechanismen D und E können aber auch noch durch weitere Experimente gestützt werden. Zur Verifizierung von D muß gezeigt werden, daß der Dreiring sich auch dann öffnet, wenn er nur einen geringen Teil der positiven Ladung trägt. Als Reagens bietet sich $HgCl_2$ an, das sich über ein verbrücktes Mercurinium-Ion [121,122] an Doppelbindungen addiert.



92 93

Setzt man 80 unter den üblichen Bedingungen der Äthoxymercurierung mit $HgCl_2$ in Äthanol um, so bildet sich nicht wie erwartet der Äther 92 oder dessen Isomere, sondern das Chlorid 93.

Die Struktur von 93 steht mit den spektralen Daten (Tabelle 19) und dem Massenspektrum in Einklang. Die nicht ganz befriedigenden Werte der C,H-Analyse beruhen auf dem hohen Quecksilbergehalt.

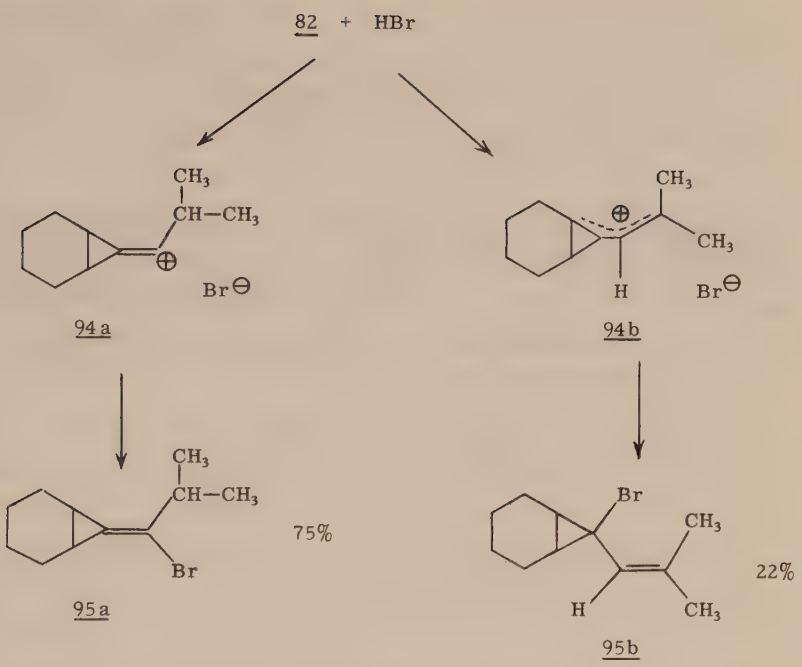
Führt man die Umsetzung von 80 mit $HgCl_2$ in C_6D_6 durch, so erkennt man, daß die Umsetzung zu 93 quantitativ verläuft. Die Addition von $HgCl_2$ an 80 führt also zu nur einem Produkt und dieses enthält keinen Cyclopropanring mehr. Damit ist gezeigt, daß eine große Ähnlichkeit zwischen den Reaktionen von $HgCl_2$ und Chlorsulfonylisocyanat mit 80 besteht. Diese Tatsache macht einen zweistufigen Verlauf der Cycloaddition von CSI an 80 wahrscheinlich.

Tabelle 19 Physikalische Daten der Halogenide 93, 95a,b und 96

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ chem. Versch. in τ
93	> 95	107-108	1630 1605 1593 853	8.67 S, 3H 8.49 S, 3H 6.27 S, 2H 3.85 S, 1H 2.83 M, 5H
95a	75		1755	8.83 D, 6H 8.35 M, 10H 7.30 M, 1H
95b	22		1650 1615	8.32 M, 10H 8.22 S, 3H 8.15 S, 3H 4.56 S, 1H
96	85		1758	8.83 D, 6H 8.35 M, 10H 7.37 M, 1H

Ist dies aber auch von den Umsetzungen der Sulfonylisocyanate mit 82 anzunehmen? Es ist bekannt, daß sich Halogenwasserstoffe zweistufig an Allene anlagern [4]. Es ist deshalb interessant zu prüfen, ob sich diese Reagenzien in der gleichen Weise an 82 addieren wie die Sulfonylisocyanate.

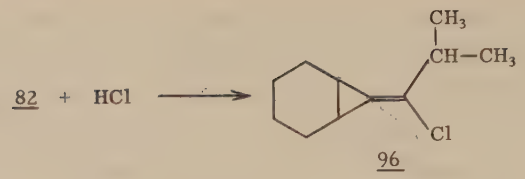
HBr bildet mit 82 bei -80°C zwei Addukte im Verhältnis 4:1 (95a und 95b):



Es handelt sich bei 95 um thermisch empfindliche Substanzen, die sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren lassen. Aus demselben Grund scheidet auch die gaschromatographische Reinigung und Trennung des erhaltenen Substanzgemisches aus. Das Massenspektrum zeigt jedoch, daß es sich bei 95 um 1:1-Addukte handelt.

Die spektralen Daten (Tabelle 19) ermöglichen eine eindeutige Strukturzuordnung. Für 95b sind die Signale des olefinischen Protons bei 4.56 und der vinylischen Methylgruppen bei 8.32 und 8.22 τ charakteristisch. Im NMR-Spektrum des Gemisches erkennt man weiter die Isopropylgruppe von 95a (Dublett bei 8.83 und Multiplett bei 7.30 τ). Das IR-Spektrum zeigt zudem noch die Methylencyclopropan-Bande von 95a bei 1758 cm^{-1} [116,120].

HCl reagiert mit 82 bei -80°C nach Auskunft des NMR-Spektrums des Rohproduktes ausschließlich zu 96.



96

Die Nachweisgrenze für das 95b entsprechende Isomere liegt allerdings nur bei etwa 5%, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß auch eine kleine Menge dieser Verbindung entsteht. 96 ist stabil genug, um es bei 10^{-2} Torr unzersetzt destillieren zu können. Der Strukturbeweis ergibt sich aus den spektralen Daten (Tabelle 19), die denen von 95a sehr ähneln.

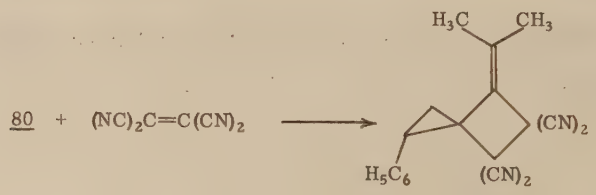
Das Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekülpeak bei 184, der jedoch weniger intensiv ist als ein Peak bei 149 (184-Cl). Dieses Signal entspricht dem Vinylkation 94a. Die erwähnte große Intensität mag ein Hinweis auf die Stabilität dieses Ions sein.

Die geschilderten Umsetzungen von 82 mit Halogenwasserstoffen hatten die Aufgabe, zu prüfen, ob die Cycloadditionen der Sulfonylisocyanate an dieses Allen tatsächlich über Dipole verlaufen. Nimmt man alle experimentellen Ergebnisse zusammen, so erscheint dieser Mechanismus als sehr wahrscheinlich, der dem Weg E folgt.

Poutsma und Ibarbia [123] konnten kürzlich zeigen, daß auch 1-(2-Methylpropenyliden)-2.2.3.3-tetramethylcyclopropan Weg E bevorzugt.

2.2 Umsetzungen mit Cyanäthylenen

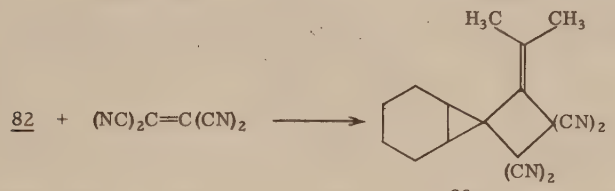
Überraschungen bargen die Reaktionen von 80 und 82 mit Cyanäthylenen. Bei der Umsetzung von TCNE mit 80 bildet sich zunächst eine rote Lösung. Sie dürfte von einem π-Komplex herrühren. Arbeitet man nach einigen Stunden auf, so erhält man zunächst ein dunkles Öl, aus dem sich durch säulenchromatographische Reinigung 97 isolieren läßt.



97

Die spektralen Daten sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Das Fehlen olefinischer Protonen beweist, daß sich der Dreiring nicht geöffnet hat. Wie die Signale bei 8.23 und 8.04 τ zeigen, stehen die Methylgruppen an einer Doppelbindung. Die große Differenz ihrer τ-Werte beruht auf dem Anisotropieeffekt der benachbarten Cyangruppen. Das IR-Spektrum besitzt eine Bande bei 1688 cm^{-1}, die, wie schon mehrfach betont, für exocyclische Doppelbindungen an Vierringen charakteristisch ist. Die Stellung des Phenylkerns am Dreiring ergibt sich in Analogie zu später zu besprechenden Produkten aus 80 und 1.1-Bistrifluormethyl-3.3-dicyanäthylen.

Setzt man 82 mit TCNE um, entstand zunächst eine tiefviolette Lösung, die sich bald dunkel färbte. Als Produkt konnte 98 in geringer Ausbeute isoliert werden.



98

Das NMR-Spektrum von 98 zeigt wieder die Signale der stark aufgespaltenen vinylischen Methylgruppen wie bei 97 und keine Signale olefinischer Protonen, woraus sich die vorgeschlagene Struktur ergibt.

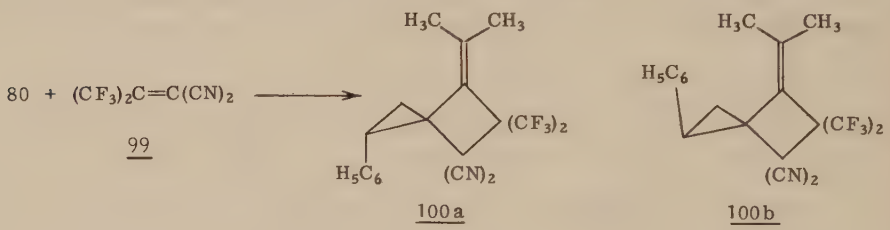
Zwei Sachverhalte sind an dieser Stelle zu betonen. Die Addition an 80 verläuft unter Erhaltung des Dreirings. Bei 82 greift TCNE die exocyclische Doppelbindung des Dreirings an, während sich die eingesetzten Sulfonylisocyanate und Halogenwasserstoffe vorzugsweise gerade an die andere Doppelbindung dieses Allens addieren.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Cycloadditionen von TCNE an 80 und 82 war es wichtig zu wissen, welches Kohlenstoffatom des Allensystems zuerst in die Reaktion eintritt. Ein zweistufiger Verlauf darf für diese (2+2)-Cycloadditionen wohl vorausgesetzt werden.

Es ist bekannt [31,32,124], daß 1.1-Bistrifluormethyl-3.3-dicyanäthylen 99, Mehrfachbindungen zunächst durch C^1 angreift. 99 ist damit ein geeignetes Reagens, um die angeschnittene Frage zu beantworten.

Mit 80 bildet 99 zwei Cycloaddukte 100, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen.

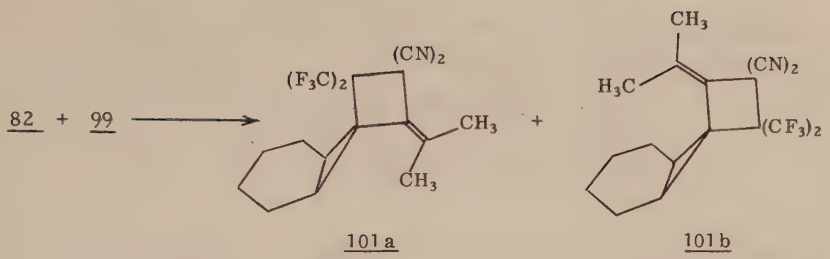
Zunächst soll die Struktur von 100a diskutiert werden. Die hierzu notwendigen Daten sind in Tabelle 20 zu finden. Olefinische Protonen besitzt 100a nicht. Der Dreiring ist also intakt geblieben. Die Methylgruppen an der Doppelbindung sind nur noch kaum erkennbar aufgespalten. Sie können deshalb nicht den Cyangruppen benachbart sein, wie ein Vergleich mit den Spektren von 65a,b, 97, 98 lehrt. Hieraus folgt, daß 99 das Allensystem zuerst am mittleren Kohlenstoffatom angreift:



Das NMR-Spektrum von 100b zeigt als Besonderheit ein Signal bei dem hohen Wert von 9.19 τ für eine der Methylgruppen. Der Wert der zweiten Gruppe liegt mit 8.34 τ im Erwartungsbereich für vinylische Methylgruppen. Das hochliegende Signal bei 9.19 τ beruht also nicht darauf, daß die Methylgruppe an einem gesättigten Kohlenstoffatom steht. Wie Modellbetrachtungen lehren, steht eine der beiden Methylgruppen genau über der Mitte des Phenylkerns. Der Anisotropieeffekt aromatischer Ringe bietet also eine zwanglose Erklärung für das auffallend hoch liegende Signal. Derselbe Effekt macht es natürlich schwer, den Angriffsort von 99 auf Grund der Lage der Signale dieser Methylgruppen eindeutig zu bestimmen, da ihre τ-Werte durch die gegenläufigen Effekte des Phenylkerns und der Cyangruppen beeinflußt werden.

Hilfreich ist dagegen das Signal der CH_2-Gruppen des Cyclopropanrings in 100b bei 7.95 τ. In 97 und 100a befinden sich diese Gruppierungen im Einflußbereich des Anisotropieeffektes von zwei Cyangruppen, und die Signale ihrer Protonen erscheinen bei 7.90 bzw. 7.96 τ. Die Ähnlichkeit aller drei genannten Werte stützt den Strukturvorschlag 100b.

Ebenso glatt wie mit 80 reagiert 99 auch mit 82.



101a 101b

Das NMR-Spektrum der analysenreinen Substanz zeigt vier Methylsignale (Tabelle 20). Es haben sich also wieder zwei Isomere gebildet (101a und 101b) die sich in diesem Fall allerdings nicht trennen ließen. Die beträchtliche Aufspaltung der Signale beweist jedoch, daß beide Isopropylideneinheiten neben den Cyangruppen stehen müssen, womit die vorgeschlagenen Strukturen in Einklang stehen.

Gleichzeitig erkennt man auch den Angriffsort von 99. Bei 82 tritt zuerst jenes Kohlenstoffatom des Allensystems in die Reaktion ein, das Bestandteil des Cyclopropanrings ist.

Der im folgenden zu diskutierende Mechanismus der Reaktionen von TCNE und 99 mit 80 und 82 muß damit drei Beobachtungen erklären:

1.) Bei den Cycloadditionen an 80 öffnet sich der Dreiring nicht.
2.) 80 wird zuerst am mittleren Kohlenstoffatom des Allensystems angegriffen.
3.) Bei 82 erfolgt der Angriff dagegen primär am Kohlenstoffatom 7.

Der erste Punkt liefert einen wichtigen Hinweis. Wie Schuster und Roberts [125] nachgewiesen haben, gehen Cyclopropylradikale nur schwer in Allylradikale über. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem des Cyclopropylkations. Beobachtung Nummer 1 legt also ein Diradikal als Zwischenstufe nahe.

Ziel der folgenden Experimente war nun, zu klären, wo 80 und 82 von Reagenzien angegriffen werden, die sich radikalisch an Allene addieren lassen.

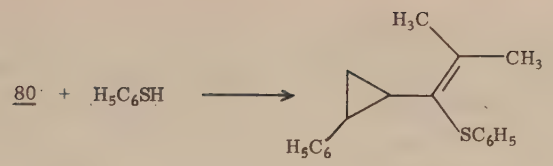
In der Einleitung dieser Arbeit wurde auf die Abhängigkeit des Angriffsortes vom elektrophilen oder nukleophilen Charakter des Radikals hingewiesen. Der elektrophile Charakter der Thiylradikale macht diese zu geeigneten Modellsubstanzen für die Cyanäthylene.

Tabelle 20 Physikalische Daten der Spirohexane 97, 98, 100 und 101

	Ausbeute %	Schmp. °C	IR in KBr cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
97	47	163-164	2241 1700 1603	8.23 S, 3H 8.04 S, 3H 7.90 M, 2H 6.69 M, 1H 2.67 M, 5H
98	12	158-159	2243	8.59 M, 4H 8.39 S, 3H 8.11 S, 3H 7.90 M, 6H
100a	35	93-94	2245 1688 1603 1264 1196	8.24 8.25 2S, 6H 7.96 M, 2H 6.72 M, 1H 2.67 M, 5H
100b	31	102-103	2243 1684 1603 1264 1196	9.19 S, 3H 8,34 S, 3H 7.95 M, 2H 7.00 M, 1H 2.67 M, 5H
101a,b	60	84	2245 1262 1206	8.51 M 8.39 S 8.29 S 8.14 S 8.09 S 7.90 M

Thiophenol reagierte außerordentlich leicht mit 80 und 82 in siedendem Benzol. In Analogie zu den Erfahrungen von Kharasch et al. [126] genügte schon der Luftsauerstoff, um die radikalische Addition zu starten. Zur Kontrolle wurden die Reaktionen aber auch unter peinlichem Luftausschluß in Gegenwart von Azobisisobutyronitril durchgeführt. In allen Fällen führten die letzteren Versuche zu denselben Produkten.

Die Umsetzung von 80 mit Thiophenol lieferte 102.



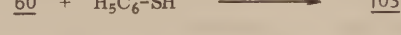
102

Die spektralen Daten und die Werte der C,H-Analyse stützen den Strukturvorschlag. Der Beweis für 102 läßt sich aber auch im Ausschlußverfahren führen. Man kann zeigen, daß alle anderen denkbaren Strukturen, in denen der Cyclopropanring noch geschlossen oder schon geöffnet ist, entweder olefinische Protonen oder eine Isopropylgruppe enthalten; beides findet man jedoch nicht.

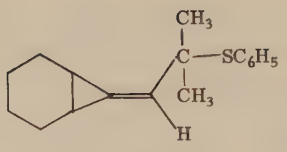
Tabelle 21 Physikalische Daten der Thioäther 102 und 103

	Ausbeute %	IR cm^{-1}	NMR in $CDCl_3$ τ
77	85	1600 1580 1018	8.69 M, 2H 8.28 S, 3H 8.15 S, 3H 7.78 M, 2H 2.90 S, 5H 2.63 S, 5H
78	88	1675 1583	8.93 M, 6H 8.26 M, 5H 8.05 2S, 6H 8.02 2.83 M, 5H

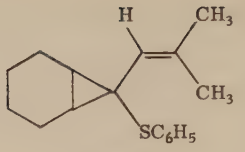
Auch die Umsetzung von 82 mit Thiophenol liefert in hoher Ausbeute nur ein Produkt.



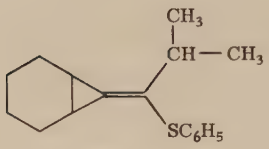
Die Struktur von 103 soll die folgende Diskussion klären. Als einfachste denkbare Reaktionsprodukte kommen 104 a, b, c, d in Frage.



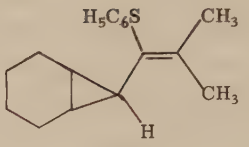
104 a



104 b



104 c



104 d

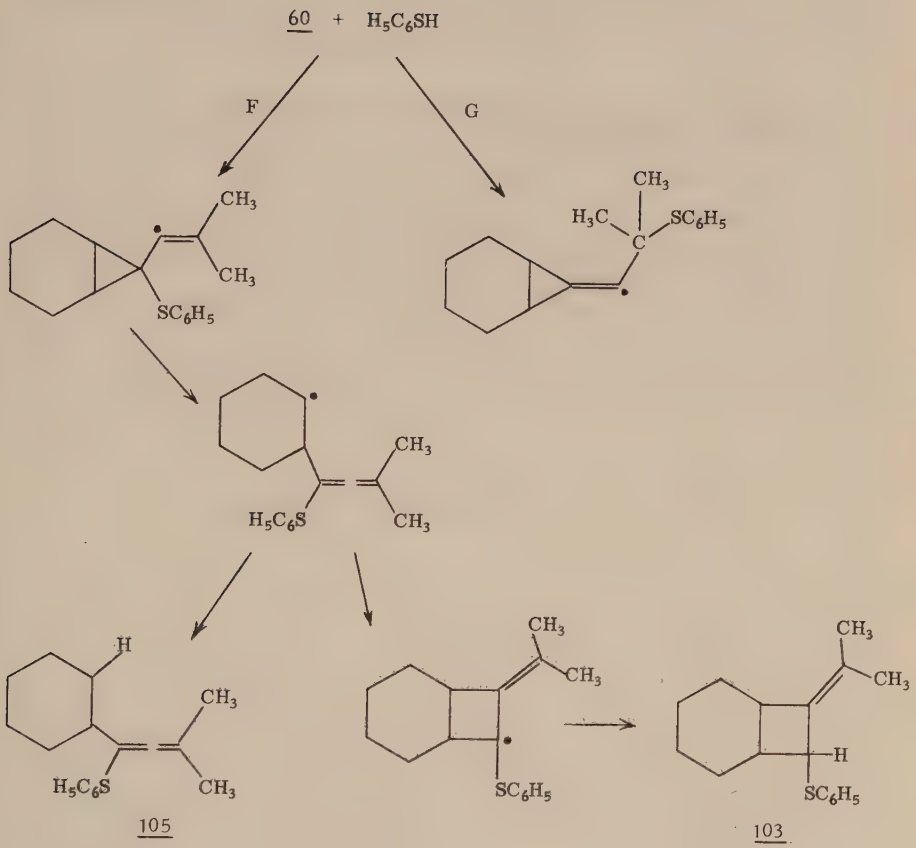
104 a, b, c können sofort ausgeschlossen werden, da die NMR-Spektren weder die Signale olefinischer Protonen, noch die der Protonen einer Isopropylgruppe zeigen (Tabelle 21). Die Singuletts der Methylgruppen unterscheiden sich nur um 0.03 τ; dies ist aber mit Struktur 104 nicht vereinbar, da der Schwefel eine Aufspaltung der Signale von 0.16 $\pm$ 0.03 τ bewirkt [127], wie es für 102 auch gefunden wird. Alle vier vorgeschlagenen Strukturen können die spektralen Daten also nicht erklären.

Cyclopropylcarbinyl-Radikale erleiden sehr leicht eine Ringöffnung. Diese Reaktion verläuft außerordentlich rasch und kann erfolgreich mit Diffusionsprozessen konkurrieren [128,129]. Der Angriff an den beiden terminalen Kohlenstoffatomen führt zu umlagerungsfähigen Radikalen, diese können nach F und G weiterreagieren (Schema VIII). Weg G führt dazu, daß die beiden Methylgruppen an einem gesättigten Kohlenstoffatom stehen. Bei allen folgenden noch denkbaren Umlagerungen bleibt dieses Strukturelement erhalten. Die niedrige Lage der Methylsignale ist hiermit nicht vereinbar.

Es bleiben also die auf dem Weg F entstandenen Produkte 103 und 105. 105 ist auszuschließen, da keine Allenbande im IR-Spektrum zu finden ist. 103 kann nicht nur das NMR-Spektrum, sondern auch die Bande des IR-Spektrums bei 1675 cm^{-1} als Absorption der exocyclischen Doppelbindung am Vierring erklären.

Bei der Addition von Thiophenol an 80 und 82 greift das Thiylradikal also dieselben Kohlenstoffatome des Allensystems an, wie die eingesetzten Cyanäthylene. Das ist ein weiterer starker Hinweis auf den radikalischen Mechanismus. Der einzige Unterschied ist, daß bei den Cycloadditionen an 82 die bei der Bildung von 103 beobachtete Umlage-

Schema VIII



rung ausbleibt. Der Ringschluß des Diradikals muß also noch schneller ablaufen, als die Öffnung des Cyclopropylcarbinyl-Radikals, die bei $+30^0$C etwa 10^{-8} Sek. [124] beansprucht oder als die Drehung um die C-C-Einfachbindung, die 10^{-6} Sek. benötigt [130].

2.3 Vergleich zwischen polarem und radikalischem Mechanismus

Wie schon dargestellt, bestehen erhebliche Unterschiede bei den Reaktionen der Sulfonylisocyanate und Cyanäthylene mit den Allenen 80 und 82. Zur Klärung der verwirrenden experimentellen Ergebnisse sollen zunächst einige Angaben über die Energieinhalte der auftretenden Zwischenprodukte mitgeteilt werden.

Wiberg und Fenoglio [131] bestimmten durch Messung der Verbrennungswärmen den Energieinhalt gespannter Ringsysteme. Hiernach werden bei dem Übergang vom Methylencyclopropan zum Methylcyclopropan etwa 13 kcal/Mol Ringspannung frei.

Cyclopropylcarbinylkationen und -radikale liegen bevorzugt in der bisektischen Konformation vor, die beim Kation um etwa 14 kcal/Mol [132] und beim Radikal um etwa 2 kcal/Mol [133] stabiler ist. INDO-Rechnungen zeigen denselben Trend. Die Energiedifferenzen zwischen bisektischer und symmetrischer Konformation sind allerdings mit 41 kcal/Mol für das Kation und 7 kcal/Mol für das Radikal beträchtlich größer [148].

Der Energiegewinn bei der Konjugation des Dreirings mit Doppelbindungssystemen wurde bei Phenylcyclopropan auf Grund der gehinderten Rotation zu mindestens 1.4 kcal/Mol bestimmt [134]. Staley fand bei nachstehender Reaktion den sehr ähnlichen Wert von 1.08 ± 0.07 kcal/Mol [135]:

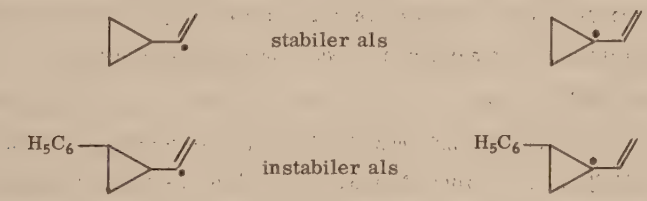
Leicht zu verstehen ist jetzt, warum die Cyanäthylene und Thiophenol immer die Methylencyclopropan-Doppelbindungen von 80 und 82 angreifen, obwohl die entstehenden Radikale die um 2 bis 7 kcal/Mol ungünstigere symmetrische Konformation besitzen.

Dieser Energiebetrag wird durch die Aufhebung der Ringspannung von 13 kcal/Mol und den Energiegewinn bei der Konjugation des Dreirings mit der verbliebenen Doppelbindung von 1 kcal/Mol überkompensiert.

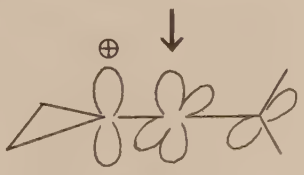
Welches der beiden Kohlenstoffatome der Methylencyclopropan-Doppelbindungen von 80 bzw. 82 zuerst angegriffen wird, bestimmt der Energieinhalt des entstehenden Cyclopropyl- bzw. Vinyl-Radikals.

Beide gehören zum σ-Typ [136,137]; ihre Bildungstendenz dürfte also vergleichbar sein. Die Umsetzungen von 82 mit TCNE, 99 und Thiophenol zeigen, daß das Vinyl-Radikal etwas stabiler ist. Die Substitution des Dreirings mit einem Phenylkern genügt aber, um dieses Verhältnis umzukehren, wie die Additionen an 80 lehren. Schema IX faßt diese Aussagen zusammen:

Schema IX



Aber auch der polare Mechanismus kann nun besser verstanden werden. Der bei den Additionen der Sulfonylisocyanate und Halogenwasserstoffe an 82 beschrittene Weg über das Vinylkation 79 ist möglich, weil die Stabilisierung der positiven Ladung in der festgelegten bisektischen Konformation von 13.7 $\pm$ 0.4 kcal/Mol der Summe aus Spannungsenergie und Vinylcyclopropan-Konjugation von etwa 14 kcal/Mol vergleichbar ist. Entscheidend ist wohl, daß beim Angriff in der Mitte des Systems nach Weg D das nicht stabilisierte Cyclopropyl-Kation 106 entsteht.



106

Gerade dieser Weg D wird aber bei den Umsetzungen der genannten elektrophilen Reagenzien mit 80 befolgt. Der Grund ist wahrscheinlich die gegenüber 82 andersartige Substitution des Dreirings.

3 Zusammenfassung von Kapitel III

Im vorstehenden Kapitel wurden einige Additionsreaktionen zweier Alkenylidencyclopropane behandelt. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Cycloadditionen der Sulfonylisocyanate dipolar, die der Cyanäthylene diradikalisch verlaufen.

Dies steht mit den Ergebnissen anderer Arbeiten im Einklang. Bei Umsetzungen des Cyclooctatetraens konnte festgestellt werden, daß sich Dienophile bis zur Reaktivität des TCNE nach dem Schema der synchronen Diels-Alder-Reaktion addieren [138,139]. Das im Gleichgewicht mit Cyclooctatetraen befindliche Bicyclo[4.2.0]-octatrien fungiert dabei als Dien. Die Cycloadditionen von Chlorsulfonylisocyanat [140] und N-Phenyl-azodicarbonsäureimid [141] folgen dagegen einem dipolaren Mechanismus.

Pasto und Chen [149] berichteten vor kurzem über die Umsetzung von 80 mit N-Phenylazodicarbonsäure-imid. Sie isolierten Produkte, die den hier beschriebenen, aus 80 und Chlorsulfonylisocyanat entstandenen, entsprechen. Die Autoren schlagen einen Synchronmechanismus vor; die Produkte sind aber ebensogut mit einem dipolaren Zweistufenmechanismus vereinbar.

Das geschilderte experimentelle Material legt den Schluß nahe, daß sich an Olefine, die nicht durch Heteroatome aktiviert sind, nur Sulfonylisocyanate und N-Phenylazodicarbonsäureimid über Dipole addieren können. Alle weniger reaktiven Elektrophile reagieren in den als Synchronprozesse [17] verbotenen Fällen über Diradikale.

C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte:

Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian)
IR-Spektralphotometer Modell 125, Hersteller Perkin-Elmer, Überlingen
Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C, Hersteller C. Zeiss
Dampfdruckosmometer Modell 301 A, Hersteller Mechrolab
Massenspektrometer M S 902 der Firma A E I

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05 - 0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck verwendet.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften [142,143]. Bei allen Umsetzungen der Aminoallene wurden grundsätzlich sauerstofffreie, absolute Lösungsmittel verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

1. Zur Reaktionskinetik

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei +75°C und +65°C der Umlagerung von 2-Pyrrolidino-3.3-dimethyl-4-isopropyliden-1.1-dicyan-cyclobutan (65b) in das Isomere 66b wurden jeweils 200 mg analysenreines 65b in NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.4 ml CD_3CN der Firma E. Merck gelöst. Anschließend wurden noch jeweils 20 mg Anisol hinzugefügt und die Röhrchen abgeschmolzen. Die Umlagerungen wurden direkt im NMR-Gerät durchgeführt, dessen Temperaturkonstanz etwa $\pm 0.5^{\circ}C$ betrug. Gemessen wurde die Abnahme des Signals des tertiären Protons von 65b, wobei das Signal der Protonen der Methylgruppe des Anisols als Standard diente.

Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei +55°C wurden die Reaktionslösungen in abgeschmolzenen Ampullen erhitzt. Die Temperaturkonstanz des verwendeten Thermostaten war besser als $\pm 0.2^{\circ}C$. Die Lösungen wurden nach bestimmten Zeitabständen auf -40°C abgeschreckt. Anschließend wurde der Gehalt an 65b NMR-spektroskopisch bei +10°C bestimmt.

Die Halbwertszeiten erhielt man durch graphische Auswertung. Die Geschwindigkeitskonstanten errechneten sich hieraus nach:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei den erwähnten drei Temperaturen läßt sich die Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius bestimmen:

$$-\frac{E_A}{R} = \frac{d(\ln k_2)}{d(1/T)}$$

Man trägt lg k gegen 1/T auf und erhält mit der Steigung α der Geraden

$$E_A = -4.576\ \alpha \quad \text{(kcal/Mol)}$$

Die Werte der drei Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie sind auf S. 64 angegeben.

2. Versuchsbeschreibung

1) 4.4-Bisäthylmercapto-1.3-bisphenylsulfonyl-5-äthyliden-perhydropyrimidin-dion(3.6) (4)

Zu 3.66 g (0.02 Mol) Benzolsulfonylisocyanat in 10 ml absolutem Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 1.74 g (0.01 Mol) 1.1-Bisäthylmercapto-butadien(1.2) in 10 ml absolutem Äther getropft. Nach etwa 4 Stunden kristallisierte ein nahezu farbloses Produkt aus, das abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert wurde. Ausbeute 4.12 g (76%). Derbe Säulen vom Schmp. 167-168°C.

$C_{22}H_{24}N_2S_4O_6$	Ber.	C	48.75	H	4.48	N 5.17
(358.0)	Gef.	C	48.78	H	4.46	N 4.95

2) 1.1-Bisäthylmercapto-4.4-dimethylpentadien(1.2) (6)

250 mg Natrium und 0.7 ml absolutes Äthanol wurden in 150 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Zu der erhaltenen Suspension wurden 7.2 g (0.33 Mol) 1.1-Bisäthylmercapto-4.4-dimethylpentin(2) gegeben. Die gelbe Mischung wurde 1 Stunde kräftig gerührt und danach auf 300 g Eis gegossen. Die wäßrige Phase wurde mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich der Äther im Vakuum vollständig abdestilliert. Die Ausbeute des NMR-spektroskopisch reinen Produktes betrug 7.0 g (97%).

3) 4.4-Bisäthylmercapto-1-phenylsulfonyl-3-neopentyliden-azetidinon(2) (8)

Zu 0.92 g (5 mMol) Benzolsulfonylisocyanat in 10 ml absolutem Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 1.08 g 6 getropft. Nach 1 Stunde wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 1.5 g (75%) Schmp. 90-93°C.

$C_{18}H_{25}NS_3O_3$	Ber.	C	54.13	H	6.31	N 3.50
(399.6)	Gef.	C	54.09	H	6.22	N 3.33

4) 4.4-Bisäthylmercapto-1.3-bisphenylsulfonyl-5-neopentyliden-perhydropyrimidin(3.6) (9)

a) Zu 0.62 g (1.55 mMol) Azetidinon 8 in 6 ml absolutem Acetonitril wurden 0.31 g (1.7 mMol) Benzolsulfonylisocyanat gegeben. Über Nacht fiel ein kristallines Produkt aus, das aus Aceton umkristallisiert wurde. Ausbeute 0.68 g (76%). Derbe Quadern vom Schmp. 177-178°C.

$C_{25}H_{30}N_2O_6S_4$	Ber.	C	51.53	H	5.19	N	4.81
(582.8)	Gef.	C	51.71	H	5.18	N	4.64

b) 50 mg Azetidinon 8 wurden in der gerade ausreichenden Menge absoluten Acetonitrils gelöst. Nach 4 Tagen begann das Perhydropyrimidindion 9 auszukristallisieren. Es wurde anhand des IR-Spektrums und des Schmelzpunkts von 177-178°C identifiziert.

5) Tetrakisäthylmercapto-propadien (10b)

2.29 g Lithium wurden in 200 ml flüssigem Ammoniak gelöst und in das Amid umgewandelt. Zu der erhaltenen Suspension wurden unter heftigem Rühren 10 g (0.1 Mol) 1-Äthylmercapto-propin(1) gegeben. Nach 5 Minuten wurden innerhalb weiterer 5 Minuten 40.26 g (0.33 Mol) Diäthyldisulfid zugetropft. Anschließend ließ man das Ammoniak verdampfen und versetzte danach den Rückstand mit Wasser und Äther. Die wäßrige Phase wurde verworfen und die ätherische mit Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wurde der Äther im Vakuum bei Raumtemperatur vollständig abdestilliert. Das erhaltene hellbraune Öl bestand zu etwa 90% aus 10b. Ausbeute 38.6 g (96%).

6) 4.4-Bismethylmercapto-1-phenylsulfonyl-3-bismethylmercaptomethylen-azetidinon(2) (12a)

Wie unter Versuch 3 beschrieben, wurden 1.83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat und 2.24 g (10 mMol) Allen 10a miteinander umgesetzt. 12a wurde aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 2.56 g (63%) farblose Plättchen mit Schmp. 108°C.

$C_{14}H_{17}NO_3S_5$	Ber.	C	41.25	H	4.20	N	3.44
(407.6)	Gef.	C	41.51	H	4.29	N	3.59

7) 4.4-Bisäthylmercapto-1-phenylsulfonyl-3-bisäthylmercaptomethylen-azetidinon(2) (12b)

Wie unter Versuch 3 beschrieben, wurden aus 1.83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat und 2.8 g (10 mMol) Allen (10b) 3.5 g (76%) 12b erhalten, das aus Essigester umkristallisiert wurde. Derbe Quadern mit Schmp. 104-105°C.

$C_{18}H_{25}O_3NS_5$	Ber.	C	46.69	H	5.44	N 3.02
(463.7)	Gef.	C	46.98	H	5.60	N 3.07

8) 1.3-Dipyrrolidino-1.3-bismethylmercapto-propenylium-2-(N-phenylsulfonyl-carboxamidat) (13a)

Zu 408 mg (1 mMol) 12a in 10 ml absolutem Essigester wurden 142 mg (2 mMol) Pyrrolidin gegeben. Nach wenigen Minuten konnte man deutlich Methylmercaptan riechen, und es fiel ein farbloses Produkt aus. Dieses wurde nach 4 Stunden abgesaugt und aus Methanol/Aceton umkristallisiert.
Ausbeute 272 mg (60%). Derbe Nadeln vom Schmp. 220°C (Zers.).

$C_{20}H_{27}N_3O_3S_3$	Ber.	C	52.72	H	5.47	N 9.22
(453.6)	Gef.	C	52.82	H	6.00	N 8.97

9) 1-Pyrrolidino-1.3.3-trismethylmercapto-propenylium-2-(N-phenylsulfonyl-carboxamidat) (13b)

Wie Versuch 8. Aus 464 mg (1 mMol) und 71 mg (1 mMol) Pyrrolidin erhielt man 305 mg (62%) farblose Kristalle, die aus Methanol/Aceton umkristallisiert wurden. Schmp. 131-132°C.

$C_{20}H_{28}N_2O_3S_4$	Ber.	C	50.81	H	5.97	N 5.93
(472.7)	Gef.	C	50.93	H	6.12	N 5.86

10) 1.1.3.3-Tetrakismethylmercapto-2-(N-phenylsulfonyl-carboxamido)-propenylium-chlorid (14a)

100 mg 12a in 0.4 ml Chloroform bzw. Deuterochloroform wurden mit HCl-Gas behandelt, wobei eine tiefrote Lösung entstand, die anschließend IR- und NMR-spektroskopisch

untersucht wurde (siehe Tabelle 3). Die Spektren wiesen keine Signale der Ausgangsverbindung 12a mehr auf.

11) 1.1.3.3-Tetrakisäthylmercapto-2-(N-phenylsulfonyl-carboxamido)-propenylium-chlorid (14b)

Wie Versuch 10 aus 100 mg 12b. Auch diese tiefrote Lösung wurde spektroskopiert (siehe Tabelle 3). Wieder wurden keine Signale der Ausgangsverbindung 12b beobachtet.

12) 1.1.3.3-Tetrakismethylmercapto-propenylium-2-(N-chlorsulfonyl-carboxamidat) (15a)

Zu 0.72 g Chlorsulfonylisocyanat (5 mMol) in 10 ml absolutem Äther wurde bei -50°C unter Rühren eine Lösung von 1.12 g 10a in 10 ml absolutem Äther zugetropft. Es fiel sofort ein orangefarbenes feinkristallines Pulver aus, das bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und kräftig mit absolutem Äther gewaschen wurde. Ausbeute 1.34 g (74%), Schmp. 90°C (Zers.).

$C_8H_{12}NO_3S_5Cl$	Ber.	C	26.26	H	3.30	N 3.83
(365.9)	Gef.	C	24.59	H	3.87	N 3.84

13) 1.1.3.3-Tetrakisäthylmercapto-propenylium-2-(N-chlorsulfonyl-carboxamidat) (15b)

Wie Versuch 12. Aus 1.3 g Chlorsulfonylisocyanat und 2.6 g 10b erhielt man 3 g (77%) eines orangefarbenen feinkristallinen Pulvers vom Schmp. 80°C (Zers.).

$C_{12}H_{20}NO_3S_5Cl$	Ber.	C	34.15	H	4.78	N 3.32
(422.1)	Gef.	C	33.72	H	4.43	N 3.51

14) 4.4-Bisäthylmercapto-3-äthyliden-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan (24)

Zu 1.28 g (10mMol) Tetracyanäthylen suspendiert in 10 ml absolutem Acetonitril wurden bei -40°C unter Rühren 1.74 g (10 mMol) 1 gelöst in 10 ml absolutem Äther getropft. Es entstand sofort eine tiefrote Lösung. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hatte, destillierte man das Lösungsmittelgemisch im Vakuum ab und nahm das erhaltene Öl in wenig Methanol auf. Im Kühlschrank kristalli-

sierten 1.75 g (58%) 24 aus. Große durchscheinende Quadern vom Schmp. 86-87°C.

$C_{14}H_{14}S_2N_4$	Ber.	C	55.60	H	4.67	N	18.53
(302.4)	Gef.	C	55.52	H	4.67	N	18.70

15) 4.4-Bisäthylmercapto-3-neopentyliden-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan (26)

Wie Versuch 14. Aus 1.28 g (10 mMol) Tetracyanäthylen und 2.16 g 6 erhielt man 2.6 g (76%) 26 vom Schmp. 98-100°C.

$C_{17}H_{20}N_4S_2$	Ber.	C	59.27	H	5.85	N	16.26
(344.5)	Gef.	C	59.02	H	5.64	N	15.25

16) 3.3-Bisäthylmercapto-1.1-bistrifluormethyl-4-äthyliden-2.2-dicyan-cyclobutan (25)

Zu 2.14 g (10 mMol) 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyan-äthylen in 10 ml absolutem Äther wurde eine Lösung von 1.74 g (10 mMol) 1 in 10 ml absolutem Äther getropft, dabei konnte eine Rotfärbung beobachtet werden, die bald wieder verschwand. Schließlich wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Öl wurde in Benzol gelöst und über eine 30 cm lange mit Kieselgel gefüllte Säule chromatographiert. Das erhaltene Produkt wurde aus n-Hexan umkristallisiert. 1.65 g (43%) Ausbeute, durchscheinende Kuben vom Schmp. 43-44°C.

$C_{14}H_{14}N_2S_2F_6$	Ber.	C	43.29	H	3.63	N	7.21
(388.4)	Gef.	C	43.85	H	3.82	N	7.11

17) 3.3-Bisäthylmercapto-1.1-bistrifluormethyl-4-neopentyliden-2.2-dicyan-cyclobutan (27)

Wie Versuch 16. Aus 1.07 g (5 mMol) 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyan-äthylen und 2.16 g (5 mMol) 6 erhielt man 1.4 g (65%) 27 vom Schmp. 66-67°C.

$C_{17}H_{20}N_2S_2F_6$	Ber.	N	6.50
(430.5)	Gef.	N	6.49

18) 4.4-Bismethylmercapto-3-bismethylmercaptomethylen-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan (28a)

Wie in Versuch 14 angegeben erhielt man aus 1.28 g TCNE und 2.24 g 10a 2.04 g (58%) 28a vom Schmp. 80-81°C.

$C_{13}H_{12}N_4S_4$	Ber.	C	44.29	H	3.43	N	15.89
(352.5)	Gef.	C	44.03	H	3.35	N	15.63

19) 4.4-Bisäthylmercapto-3-bisäthylmercaptomethylen-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan (28b)

Wie in Versuch 14 beschrieben, wurden aus 1.28 g TCNE und 2.8 g 10b 1.88 g (46%) 29b vom Schmp. 75-76°C erhalten.

$C_{17}H_{20}N_4S_4$	Ber.	C	49.95	H	4.93	N	13.71
(408.6)	Gef.	C	50.07	H	5.01	N	13.49

20) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-bisäthoxy-propen-2-yliden)-ammonium-tetrafluoroborat (33)

a) Herstellung des Malonylchlorids

156 g Malonsäure wurden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam mit 625 g Phosphorpentachlorid versetzt [144]. Nachdem eine klare Flüssigkeit entstanden war, wurde das Gemisch aus Malonylchlorid und Phosphoroxychlorid bei einem Druck von 10-15 Torr in 50 g Portionen schnell destilliert. Die Fraktion oberhalb 40°C ist rein genug für die folgende Umsetzung. Die Ausbeute beträgt 143 g.

b) Herstellung von Malonsäure-bisdimethylamid

Bei -40°C wurden zu 257 g Dimethylamid in 300 ml Äther unter kräftigem Rühren 143 g rohes Malonylchlorid in 400 ml absolutem Methylenchlorid getropft. Anschließend wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde vom ausgefallenen Dimethylamin-hydrochlorid abfiltriert und mit wenig Methylenchlorid nachgewaschen. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum abgedampft und das Produkt vom $Kp_{0.1}$ 120°C destilliert, Ausbeute 86 g.

c) Herstellung des Dimethylsulfatadduktes

Wie in der Literatur [62] beschrieben.

d) Herstellung des β-Dimethylamino-β-äthoxy-acrylsäure-dimethylamids (33a)

Wie in der Literatur [62] beschrieben. Zur Destillation wurde das Rohprodukt allerdings aus einem Tropftrichter langsam in den erhitzten Destillationskolben gegeben. Das Produkt destillierte so sehr schnell über und verharzte nur wenig. Aus 86 g Malonsäure-bisdimethylamid erhält man so 64 g 33a.

e) Darstellung von 33

64 g 33a wurden langsam auf 70 g Triäthyl-oxonium-fluoroborat gegossen. Unter Aufsieden des entstehenden Äthers bildete sich ein viskoses Öl, das durch Abkühlen und Anreiben zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach der Umkristallisation aus Essigester erhielt man 64.9 g (61%) große Kuben vom Schmp. 64-65°C.

$C_{11}H_{23}N_2O_2F_4B$	Ber.	N	10.28
(302.1)	Gef.	N	9.73

21) N.N.N'.N'-Bisdimethyl-(1.3-bisäthoxy-propandiyliden)-ammonium-bisfluorosulfat (39)

50 mg 33 wurden in etwa 0.4 ml frisch destillierter Fluorsulfonsäure gelöst. Das NMR-Spektrum der farblosen Lösung zeigte nur die Signale von 39 (siehe Tabelle 8).

22) N.N.N'.N'-Bisdimethyl-(1.3-bisdimethylamino-propandiyliden)-ammonium-bisfluorosulfat (40)

Wie Versuch 21 aus 50 mg 34. Auch das NMR-Spektrum dieser Lösung bewies, daß auch 34 vollständig protoniert worden ist (siehe Tabelle 8).

23) 1.3-Bisdimethylamino-1.3-bisäthoxy-propadien (42)

5.75 g (0.25 Mol) Natrium wurden in 200 ml flüssigem absoluten Ammoniak gelöst und in das Amid umgewandelt. Zu der hellgrauen Suspension wurden portionsweise 15.1 g (0.05 Mol) 33 gegeben, wobei kräftig gerührt wurde. Nach beendeter Zugabe wurde

45 Minuten gerührt. Anschließend entfernte man das Kältebad und gab 150 ml entgasten Petroläther zu dem Gemisch. Nun erwärmte man gelinde mit einem Fön. Nach etwa 1 Stunde war das Ammoniak verdampft und der Petroläther, in dem 42 gelöst war, wurde von dem festen Rückstand unter Stickstoff abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde schließlich im Vakuum abgedampft und 42 destilliert. Man erhielt 7.8 g (72%) 42 als wasserklare Flüssigkeit vom $Kp_{0.01}$ 83°C.

24) 1.1.3.3-Tetrakisdimethylamino-propadien (43)

Wie in Versuch 23 angegeben, erhielt man aus 15 g 34 7.15 g (73%) 43 als wasserklare Flüssigkeit vom $Kp_{0.01}$ 52°C.

25) N.N-Dimethyl-(1.3.3-dimethylamino-2-cyan-propen-2-yliden)-ammonium-perchlorat (44)

Zu 0.6 g Phenylcyanat in 10 ml absolutem Äther wurden 1.06 g 43 getropft. Der Äther begann zu sieden und es fiel ein hellgelbes Öl aus. Nach Zugabe von überschüssiger 70proz. Perchlorsäure fiel ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 0.88 g (56%), feine Nadeln vom Schmp. 201°C.

$C_{12}H_{24}O_4N_5Cl$	Ber.	C	42.66	H	7.16	N	20.73
(337.8)	Gef.	C	42.34	H	7.03	N	20.34

26) N.N-Dimethyl-(1.3.3-dimethylamino-2-trisulfano-propen-2-yliden)-ammonium-perchlorat (46)

Zu 0.5 g Schwefel in 30 ml eines 1:1-Gemisches aus Methylenchlorid und Äther wurde unter N_2 eine Lösung von 1.06 g 43 in 10 ml Äther getropft. Nach 1 Stunde begann aus der weinroten Lösung ein gelbes Produkt auszufallen. Die Mischung wurde mit überschüssiger 70proz. Perchlorsäure versetzt und das nun in großer Menge anfallende kristalline Pulver wurde abgesaugt und aus Methanol/DMSO umkristallisiert. Ausbeute 1.50 g (74%), gelbes Pulver vom Schmp. >250° (Zers.).

$C_{11}H_{25}N_4O_4S_3Cl$	Ber.	C	32.30	H	6.16	N	13.70
(408.5)	Gef.	C	32.03	H	6.34	N	12.84

27) 1.1.3.3-Tetrakisdimethylamino-propenylium-2-dithiocarboxylat (47)

Zu 4 ml frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff in 20 ml absolutem Äther wurde unter Sauerstoffausschluß eine Lösung von 1.07 g (5 mMol) 43 getropft. Es fiel sofort ein prächtig rot gefärbtes Pulver aus. Es wurde noch eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Produkt unter Luftausschluß abgesaugt und gründlich mit Äther gewaschen. Ausbeute 2.05 g, Schmp. > 190°C (Zers.).

$C_{12}H_{24}N_4S_2$	Ber.	C	49.95	H	8.39	N	19.42	S	22.23
(288.5)	Gef.	C	49.61	H	8.24	N	18.98	S	22.23

28) 1.1.3.3-Tetrakisdimethylamino-propenylium-2-sulfinat (48)

Bei -40°C wurde in 20 ml absoluten Äther fünf Minuten Schwefeldioxid eingeleitet. Anschließend wurde eine Lösung von 1.07 g (5 mMol) 43 in 5 ml absolutem Äther unter Rühren hinzugefügt. Es fiel sofort ein zitronengelber Niederschlag aus. Um die Fällung zu vervollständigen wurde noch weitere fünf Minuten Schwefeldioxid eingeleitet. Anschließend wurde das Produkt bei -60°C unter Stickstoffatmosphäre abgesaugt und mit Äther kräftig gewaschen. Die Lösungsmittelreste wurden im Hochvakuum entfernt. Man erhielt 0.97 g (70%) eines gelbbraunen Pulvers, das wegen seiner großen Zersetzlichkeit nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte.

29) N.N-Dimethyl-(1.3.3-dimethylamino-2-sulfino-propen-2-yliden)-ammonium-perchlorat (49)

a) Bei -40°C wurde in 40 ml eines 1:1-Gemisches aus Äther und Methylenchlorid 5 Minuten lang Schwefeldioxid eingeleitet. Danach wurde eine Lösung von 1.07 g (5 mMol) 43 in 5 ml absolutem Äther unter Rühren hinzugegeben. Es entstand sofort eine hellgelbe Lösung. Es wurde nun noch weitere 5 Minuten Schwefeldioxid eingeleitet. Als man danach die Reaktionslösung tropfenweise mit überschüssiger 70proz. Perchlorsäure versetzte, fiel sofort ein oranger Niederschlag aus, der schließlich abgesaugt wurde. Das Produkt wurde aus DMSO/Essigester umgefällt, wobei es als gelbes Pulver vom Schmp. 148-149°C in einer Ausbeute von 1.63 g (87%) erhalten wurde. Gelbes und rotes Produkt besitzen identische IR-Spektren.

$C_{11}H_{25}O_6N_4SCl$	Ber.	C	35.06	H	6.69	N	14.87		
(376.9)	Gef.	C	35.58	H	6.72	N	13.61		

b) 48 wurde in 20 ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Bei der Zugabe von überschüssiger Perchlorsäure fiel ein rotes Produkt aus, das anhand des IR-Spektrums als 49 identifiziert wurde.

30) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-bisäthoxy-propen-2-yliden)-ammonium-perchlorat (50)

503 mg (2.5 mMol) 42 in 10 ml absolutem, sauerstofffreiem Äther wurden bei -65°C unter Rühren mit einer Lösung von 0.2 ml 70proz. Perchlorsäure in 10 ml Essigester versetzt. Das ausgefallene farblose Produkt wurde bei Raumtemperatur abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren erhielt man 482 mg (61%) 50 in Form kleiner Kuben vom Schmp. 76°C.

$C_{11}H_{25}N_2O_6Cl$	Ber.	C	41.97	H	7.36	N	8.90
(314.8)	Gef.	C	41.99	H	7.42	N	8.80

31) 1.3-Bisdimethylamino-1.3-bisäthoxy-propenylium-2-dithiocarboxylat (51)

Wie in Versuch 27 beschrieben, erhielt man aus 2 ml Schwefelkohlenstoff und 530 mg (2.5 mMol) 42 500 mg (70%) 51 als leuchtend rotes Pulver vom Schmp. 73°C.

$C_{12}H_{22}N_2O_2S_2$	Ber.	C	49.63	H	7.62	N	9.65	S	22.08
(290.4)	Gef.	C	49.43	H	7.56	N	9.30	S	22.10

32) 1.3-Bisdimethylamino-1.3-bisäthoxy-propenylium-2-sulfinat (52)

100 mg 42 wurden im NMR-Rohr bei -50°C in Schwefeldioxid gelöst. Das NMR-Spektrum zeigte bei -25°C nur die Signale des Dipols 52 (siehe Tabelle 12).

33) N.N-Dimethyl-(3-dimethylamino-1.3-bisäthoxy-2-sulfinopropen-2-yliden)-ammonium-perchlorat (53)

Wie bei Versuch 29a beschrieben erhielt man aus 700 mg (3.3 mMol) 42, überschüssigem Schwefeldioxid und einer Lösung von 0.5 ml 70proz. Perchlorsäure in 10 ml Essigester 1.13 g (91%) 53. Farblose kleine Balken vom Schmp. 108-109°C.

$C_{11}H_{23}N_2O_8SCl$	Ber.	C	34.88	H	6.12	N	7.39
(378.9)	Gef.	C	32.65	H	5.96	N	6.44

34) 4-Dimethylamino-3-phenylsulfonyl-1.1-dimethyl-2-methylen-cyclobutan (58a)

Zu 1.8 g (10 mMol) 1-Phenylsulfonylpropadien in 20 ml absolutem Methylenchlorid wurde eine Lösung von 1.59 g (10 mMol) 1-Dimethylamino-isobuten gegeben. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das hellgelbe Öl kristallisierte nach Anreiben. Ausbeute 890 mg (32%). Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus n-Hexan umkristallisiert. Dabei wurde etwas Kieselgel zugesetzt, um die Lösung zu entfärben. Derbe Säulen vom Schmp. 69-70°C.

$C_{15}H_{21}NO_2S$	Ber.	C	64.49	H	7.58	N	5.01	S 11.47
(279.4)	Gef.	C	64.65	H	7.52	N	4.78	S 11.67

35) 4-Pyrrolidino-3-phenylsulfonyl-1.1-dimethyl-2-methylencyclobutan (58b)

Wie in Versuch 34 angegeben erhielt man aus 1.19 g (7.5 mMol) 1-Pyrrolidino-isobuten und 1.35 g (7.5 mMol) 1-Phenylsulfonyl-propadien 0.82 g (31%) 58b. Farblose kleine Kuben aus Äther/Cyclohexan vom Schmp. 91-92°C.

$C_{17}H_{23}NO_2S$	Ber.	C	66.83	H	7.59	N	4.58
(305.5)	Gef.	C	67.03	H	7.65	N	4.44

36) Triphenylphosphin-dimethoxycarbonyl-methylen (59a)

Analog Literaturzitat [94] erhielt man aus 2.62 g Triphenylphosphin, 7.1 g Chlor, 2.2 g Triäthylamin und 1.32 g Malonsäuredimethylester 2.58 g (66%) 59a. Schwach gelbe Kuben vom Schmp. 109-110°C.

$C_{23}H_{21}O_4P$	Ber.	C	70.40	H	5.40
(392.4)	Gef.	C	70.13	H	5.52

37) 3.3-Diphenyl-1.1-methoxycarbonyl-propadien (60a)

Eine Lösung von 3.92 g (10 mMol) Ylid 59a und 1.94 g (10 mMol) Diphenylketen in 10 ml absolutem Benzol wurde 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 1 m lange Säule chromatographisch (Chloroform/Kieselgel) gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde schließlich aus Aceton umkristallisiert. 1.39 g (44%) farblose Nadeln vom Schmp. 123-124°C.

$C_{19}H_{16}O_4$	Ber.	C	74.01	H	5.23
(308.3)	Gef.	C	74.28	H	5.51

38) 3.3-Diphenyl-1.1-äthoxycarbonyl-propadien (60b)

Wie unter Versuch 37 angegeben, erhielt man aus 2.1 g (5 mMol) Ylid 59b und 0.97 g (5 mMol) Diphenylketen 1.41 g 60b. Farblose Nadeln aus Aceton vom Schmp. 116-117°C.

$C_{21}H_{20}O_4$	Ber.	C	74.98	H	6.00
(336.4)	Gef.	C	75.60	H	6.20
	MG	340 (osmometrisch in Aceton)			

39) 2-Hydroxy-3-methyl-1.1-dicyan-buten(2) (61)

46 g (2 Mol) Natrium wurden in 1 Ltr. absolutem Äthanol gelöst. Bei -15°C wurden dann 66.06 g (1 Mol) Malodinitril in 60 ml absolutem Äthanol hinzugegeben und gleich anschließend eine Lösung von 106.6 g (1 Mol) Isobuttersäurechlorid in 400 ml absolutem Benzol unter heftigem Rühren so schnell zugetropft, daß die Temperatur der gekühlten Reaktionsmischung nicht über +15°C stieg. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der farblose Rückstand mit einer Mischung aus 200 g Eis und 100 g konz. Schwefelsäure übergossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abdestilliert und das noch warme hellbraune Öl in 50 ml Toluol gegossen. Beim Erkalten bildete sich ein dichter Kristallbrei, der scharf abgesaugt und mit Toluol gewaschen wurde. Ausbeute 107 g (74%). Zur Analyse wurde noch zweimal aus Toluol umkristallisiert. Derbe Prismen mit dem Schmp. 93-94°C.

$C_7H_8N_2O$	Ber.	C	61.75	H	5.92	N	20.58
(136.2)	Gef.	C	61.11	H	5.94	N	20.67

40) 2-Chlor-3-methyl-1.1-dicyan-buten(2) (62)

13.62 g (10 mMol) 61 und 20.8 g (10 mMol) Phosphorpentachlorid wurden gut gemischt und auf +40°C erwärmt. Nachdem eine klare Lösung entstanden war, wurde bei 0.1 Torr zunächst das entstandene Phosphoroxychlorid und dann 62 bei 60-61°C abdestilliert.

12.6 g (79%) Ausbeute. Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, die im Kühlschrank erstarrt.

$C_7H_7N_2Cl$	Ber.	C	54.39	H	4.56	N	18.11
(154.6)	Gef.	C	54.61	H	4.54	N	17.71

41) 4-Dimethylamino-3.3-dimethyl-2-isopropyliden-1.1-dicyan-cyclobutan (65a)

Zu 44.3 g (0.447 Mol) 1-Dimethylamino-isobuten wurde unter heftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 23 g (0.149 Mol) 62 in 60 ml absolutem Benzol sehr langsam zugetropft. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der teerige Rückstand wurde fünfmal mit n-Hexan extrahiert. Aus der erhaltenen roten Lösung kristallisierte beim Stehen über Nacht 65a aus. Das Produkt wurde aus n-Hexan umkristallisiert, wobei die Lösung mit wenig Kieselgel entfärbt wurde. Ausbeute 2.7 g (8.4%), große farblose Prismen, Schmp. 107-108°C.

$C_{13}H_{18}N_3$	Ber.	C	72.19	H	8.39	N	19.42
(216.3)	Gef.	C	72.26	H	8.83	N	18.73

42) 4-Pyrrolidino-3.3-dimethyl-2-isopropyliden-1.1-dicyan-cyclobutan (65b)

Aus 2.5 g 1-Pyrrolidino-isobuten und 1.54 g 62 in 5 ml absolutem Benzol erhielt man wie bei Versuch 41 angegeben, 220 mg (9.1%) 65b. Farblose Plättchen, Schmp. 124-125°C.

$C_{15}H_{21}N_3$	Ber.	C	74.05	H	8.71	N	17.24
(243.4)	Gef.	C	74.03	H	8.70	N	17.27

43) 4-Dimethylamino-1.1.3.3-tetramethyl-2-dicyanmethylen-cyclobutan (66a)

216 mg 65a wurden in 1 ml absolutem Acetonitril 24 Stunden auf 70°C erhitzt. Im Kühlschrank kristallisierte 66a in derben Nadeln aus. Ausbeute 203 mg (94%). Zur Elementaranalyse wurde 66a aus Acetonitril umkristallisiert, hierbei entstanden kurze farblose Nadeln, Schmp. 123-124°C.

$C_{13}H_{18}N_3$	Ber.	C	72.19	H	8.39	N	19.42
(216.3)	Gef.	C	71.89	H	8.66	N	19.31

44) 4-Pyrrolidino-1.1.3.3-tetramethyl-2-dicyanmethylen-cyclobutan (66b)

Analog Versuch 43. Man erhielt aus 243 mg 65b 233 mg (96%) 66b. Schmp. 79-80°C.

$C_{15}H_{21}N_3$	Ber.	C	74.05	H	8.71	N 17.24
(243.4)	Gef.	C	74.31	H	8.58	N 17.40

45) 2-Phenyl-3-methylen-4-isopropyliden-5-chlorsulfonyl-imino-oxolan (81a) und 5-Phenyl-4-methylen-3-isopropylen-2-pyrrolidinon (81c)

1.7 g (10 mMol) 80 gelöst in 10 ml absolutem Äther wurden unter Rühren bei -30°C schnell zu einer Lösung von 1.42 g Chlorsulfonylisocyanat in 5 ml absolutem Äther getropft. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in der gerade ausreichenden Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Im Kühlschrank kristallisierten 1.09 g (35%) 81a aus, das zur Elementaranalyse noch aus Essigester umkristallisiert wurde. Schmp. 101°C (Zers.).

$C_{14}H_{14}ClNO_3S$	Ber.	C	53.94	H	4.53	N 4.49
(311.8)	Gef.	C	53.93	H	4.55	N 4.37

Die Mutterlauge von 81a wurde im Vakuum eingedampft,und den öligen Rückstand behandelte man mit Natriumsulfit und Kalilauge [112]. Man erhielt 712 mg (23%) 81c, das aus Essigester umkristallisiert wurde. Farbloses Pulver mit Schmp. 152-153°C.

$C_{14}H_{15}NO$	Ber.	C	78.86	H	7.44	N 6.57
(213.3)	Gef.	C	78.42	H	7.28	N 6.31

46) 1-Chlorsulfonyl-3.3-dimethyl-4-(bicyclo[4.1.0]hept-7-yliden)-azetidinon(2) (84a)

Analog Versuch 45. Es wurden 1.48 g (10 mMol) 82 und 1.45 g (10 mMol) Chlorsulfonylisocyanat miteinander umgesetzt. Das zunächst als dunkles Öl angefallene 84a konnte aus wenig Äther umkristallisiert werden. Ausbeute 1.4 g (45%). Weiße Nadeln mit dem Schmp. 76°C.

$C_{12}H_{16}ClNO_3S$	Ber.	C	49.74	H	5.56	N 4.83
(289.8)	Gef.	C	49.71	H	5.53	N 4.61

47) 1-Phenylsulfonyl-3.3-dimethyl-4-(bicyclo[4.1.0]hept-7-yliden)-azetidinon(2) (84b)

1.48 g (10 mMol) 82 und 1.97 g (10 mMol) Tosylisocyanat wurden in 10 ml absolutem Acetonitril in Stickstoffatmosphäre 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 1.2 g (48%) 84b mit dem Schmp. 144°C.

$C_{19}H_{23}NO_3S$	Ber.	C	66.06	H	6.71	
(345.4)	Gef.	C	66.27	H	6.73	

48) 7-(1-Methoxysulfonyl-imino-2-methyl-2-methoxycarbonyl-propyl)-bicyclo[4.1.0]heptan (86a)

230 mg Natrium wurden in 10 ml Methanol gelöst. Hierzu wurden bei 0°C 2.88 g 84a gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.84 g (55%), Schmp. 58-59°C.

$C_{14}H_{23}NO_5S$	Ber.	C	52.98	H	7.30	N 4.41
(317.4)	Gef.	C	53.37	H	7.32	N 4.14

49) 7-(1-p-Toluolsulfonyl-imino-2-methyl-2-methyl-2-methoxycarbonyl-propyl)-bicyclo[4.1.0]heptan (86b)

In 10 ml Methanol wurde eine Spur Natrium gelöst und danach wurden 246 mg 84b hinzugefügt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung in den Kühlschrank gestellt. Dort kristallisierte 86b in Form langer farbloser Nadeln aus. Ausbeute 271 mg (72%). Schmp. 110-111°C.

$C_{20}H_{27}NO_4S$	Ber.	C	63.64	H	7.21	N 3.72
(377.5)	Gef.	C	63.75	H	7.20	N 3.48

50) 3-Chlormercuri-4-methyl-2-chlormethyl-1-phenyl-pentadien(1.3) (93)

a) 340 mg (5 mMol) 80 wurden zu 543 mg (5 mMol) $HgCl_2$ in 6 ml C_2H_5OH gegeben. Nach 4 Stunden wurde die Mischung in die Tiefkühltruhe gestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus n-Hexan umkristallisiert. 282 mg (32%) Ausbeute.

Schmp. 107-108°C.

$C_{13}H_{14}Cl_2Hg$	Ber.	C 35.34	H 3.19
(441.8)	Gef.	C 36.01	H 3.04
	MG 442 (massenspektrometrisch)		

b) 85 mg 80 wurden zu 136 mg $HgCl_2$ in 0.4 ml C_6D_6 gegeben. Das NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte nur die Signale von 93 (siehe Tabelle 19).

51) 7-(1-Brom-2-methyl-propyliden)-bicyclo[4.1.0]heptan (95a) und 7-Brom-7-(2-methyl-propenyl)-bicyclo[4.1.0]heptan (95b)

1.48 g (10 mMol) 82 in 10 ml absolutem Methylenchlorid wurden bei -70°C unter Licht- und Sauerstoffausschluß zu einer Lösung von 0.8 g (10 mMol) HBr in 8 ml Methylenchlorid getropft. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das NMR-Spektrum (siehe Tabelle 19) zeigte, daß 95a in etwa 75% und 95b in etwa 22% Ausbeute entstanden sind.

$C_{11}H_{17}Br$
(229.2) MG 229 (massenspektrometrisch)

52) 7-(1-Chlor-2-methyl-propyliden)-bicyclo[4.1.0]heptan (96)

In eine Lösung von 1.48 g 82 wurde bei -80°C 3 Minuten HCl-Gas eingeleitet. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das erhaltene Öl bei 10^{-3} Torr destillativ gereinigt.

$C_{11}H_{17}Cl$	Ber.	C 71.52	H 9.28
(184.7)	Gef.	C 71.54	H 9.30
	MG 185 (massenspektrometrisch)		

53) 6-Isopropyliden-1-phenyl-4.4.5.5-tetracyan-spiro-(2.3)-hexan (97)

850 mg (5 mMol) 80 in 10 ml absolutem Äther wurden unter Rühren zu einer Suspension von 640 mg (5 mMol) TCNE in 20 ml absolutem Äther getropft. Nach 12 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 0.7 g (47%); Schmp. 163-164°C.

$C_{19}H_{14}N_4$	Ber.	C	76.49	H	4.73	N	18.78
(298.4)	Gef.	C	76.72	H	4.69	N	19.00

54) 4-Isopropyliden-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan-(3-spiro-7)-bicyclo[4.1.0]-heptan (98)

Analog Versuch 53. Aus 1.48 g (10 mMol) 82 und 1.28 g TCNE erhielt man 335 mg (12%) 98 mit dem Schmp. 158-159°C.

$C_{17}H_{16}N_4$	Ber.	C	73.90	H	5.84	N	20.26
(276.3)	Gef.	C	74.14	H	5.91	N	19.84

55) 5.5-Bistrifluormethyl-1-phenyl-4.4-dicyan-spiro(2.3)hexan (100)

Zu 1.7 g 80 in 3 ml absolutem Äther wurden 2.14 g 99 gegeben. Nach 15 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst. Durch Anreiben und Abkühlen auf -80°C erhielt man einen kristallinen Brei (100a), der abgesaugt wurde. Durch nochmaliges Abkühlen und Anreiben der Mutterlauge konnte eine zweite Fraktion erhalten werden (100b). Beide Produkte wurden aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhielt 1.34 g (35%) 100a mit dem Schmp. 93-94°C.

$C_{19}H_{14}F_6N_2$	Ber.	C	59.38	H	3.67	N	7.29
(384.3)	Gef.	C	59.52	H	3.82	N	7.37

Bei 100b betrug die Ausbeute 1.19 g (31%); Schmp. 102-103°C.

$C_{19}H_{14}F_6N_2$	Ber.	N	7.29				
(384.3)	Gef.	N	7.56				

56) 1.1-Bistrifluormethyl-4-isopropyliden-2.2-dicyan-cyclobutan-(3-spiro-7)-bicyclo[4.1.0]heptan (101)

Analog Versuch 55. Aus 1.48 g 82 und 2.14 g 99 erhielt man 1.9 g (60%) eines nicht auftrennbaren Gemisches aus 101a und 101b mit dem Schmp. 84°C.

$C_{17}H_{16}F_6N_2$	Ber.	C	56.36	H	4.46	N	7.74
(362.2)	Gef.	C	56.62	H	4.41	N	7.91

57) 1-Phenylmercapto-2-Methyl-3-(2-phenylcyclopropyl)-propen (1) 102

850 mg (5 mMol) 82 und 550 mg (5 mMol) Thiophenol wurden in 5 ml Benzol 30 Minuten unter Stickstoff gekocht. Anschliessend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und 102 bei 10^{-3} Torr destillativ gereinigt. Ausbeute 1.19 g (84%).

$C_{19}H_{20}S$	Ber.	C	81.37	H	7.19	
(280.4)	Gef.	C	81.18	H	7.18	

58) 8-Phenylmercapto-7-isopropyliden-bicyclo[4.1.0]octan (103)

Analog Versuch 57. Aus 680 mg (5 mMol) Thiophenol und 742 mg (5 mMol) 82 erhielt man nach der Destillation 1.13 g 103.

$C_{17}H_{22}S$	Ber.	C	79.01	H	8.58	
(258.4)	Gef.	C	78.52	H	8.31	
	MG	258 (massenspektrometrisch)				

D. Zusammenfassung

1. Es konnte gezeigt werden, daß sich aus zwei Äquivalenten Benzolsulfonylisocyanat und einem Äquivalent 1.1-Bisalkylmercapto-allenen Perhydropyrimidindione(1.3) bilden. In einem Fall gelang es, diese Reaktion auch präparativ in zwei Stufen durchzuführen.

2. NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß die Cycloaddukte aus Benzolsulfonylisocyanat und Tetrakis-alkylmercapto-allenen in polaren Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit ihren Dipolen vorliegen. Um die Bindung C^2-$C^{2'}$ dieser Dipole ist Rotation möglich.

3. Cyanäthylene bilden mit schwefelsubstituierten Allenen Methylencyclobutane.

4. Es konnte gezeigt werden, daß bei Raumtemperatur um alle Bindungen des Tetrakis-dimethylamino-propenylium-Kations Rotation möglich ist, die bei tiefen Temperaturen einfriert. Auf Grund der Protonierbarkeit dieses Kations und von INDO-Rechnungen mit den röntgenographisch ermittelten Strukturparametern konnte die hohe Ladungsdichte von 0.3 am mittleren Kohlenstoffatom festgestellt werden.

5. Es wurde eine Synthese für Aminoallene ausgearbeitet. Diese neuen Verbindungen sind thermisch stabile, farblose Flüssigkeiten, die von der Luft schnell zersetzt werden.

6. Bei den Umsetzungen der neuen Aminoallene mit Phenylcyanat, Schwefel und Perchlorsäure entstehen Cyaninsalze.

7. Mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid reagieren diese Aminoallene zu sehr stabilen Dipolen.

8. Benzolsulfonylpropadien addiert sich an 1-Aminoisobutene unter Bildung von Methylencyclobutanen.

9. Eine einfache Synthese der 1.1-Bisalkoxycarbonylallene wurde gefunden.

10. Versuche 1.1-Dicyan-3-methyl-butadien(1.2) mit 1-Aminoisobutenen abzufangen, lieferten Methylencyclobutane, die in polaren Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit ihren Dipolen vorliegen.

11. Es konnte nachgewiesen werden, daß sich 4-Dialkylamino-3.3-dimethyl-2-isopropyliden-1.1-dicyancyclobutane in 4-Dialkylamino-1.1.3.3-tetramethyl-2-dicyanmethylen-cyclobutane umlagern. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion wurde in einem Fall zu 11.1 ± 1.0 kcal/Mol bestimmt.

12. Bei den Umsetzungen von zwei Alkenyliden-cyclopropanen mit Sulfonylisocyanaten konnte ein dipolarer Mechanismus wahrscheinlich gemacht werden. Gleichzeitig konnte der Einfluß der Substituenten des Cyclopropanrings auf die Stabilität der möglichen Zwischenprodukte festgestellt werden.

13. Bei den Cycloadditionen der Cyanäthylene an Alkenyliden-cyclopropane treten dagegen wahrscheinlich Diradikale auf. Auch hier hängt die Produktbildung von den Substituenten des Dreirings ab.

E. Literaturverzeichnis

1) H.G. Viehe
Chemistry of Acetylenes, Verlag Marcell Dekker, 1969

2) P. Maitland, W.H. Mills
J.chem.Soc. (London) 1936, 987

3) K. Griesbaum
J.Amer.chem.Soc. 86, 2301 (1964)

4) K. Griesbaum
Angew.Chem. 81, 966 (1969)

5) T.L. Jacobs: R.M. Johnson
J.Amer.chem.Soc. 82, 6397 (1960)

6) H.G. Peer
Rec.Trav.Chim. 81, 113 (1962)

7) W.H. Mueller; P.E. Butler
J.Org.Chemistry 33, 1533 (1968)

8) R.K. Sharma; B.A. Shoulders; P.D. Gardner
J.Org.Chemistry 32, 241 (1967)

9) R.H. Haszeldine; K. Leedham; B.R. Steele
J.chem.Soc. (London) 1954, 2040

10) A. Rajbenbach; M. Szwarc
Proc.Roy.Soc. (London) Ser. A, 251, 1266 (1959)

11) T.L. Jacobs; G.E. Illingworth
J.Org.Chemistry 28, 2692 (1962)

12) K. Griesbaum et al.
J.Org.Chemistry 28, 1952 (1962)

13) K. Griesbaum et al.
J.Org.Chemistry 29, 2404 (1964)

14) D. Kovacic; L. Leitch
Can.J.Chem. 44, 1239 (1964)

15) E.-H.J. Heiba; W.D. Haag;
J.Org.Chemistry 31, 3814 (1966)

16) H.G. Kuivila; W. Rahman; R.H. Fish
J.Amer.chem.Soc. 87, 2835 (1965)

17) R.B. Woodward; R. Hoffmann
Angew.Chem. 81, 797 (1969)

18) E.V. Dehmlow
Angew.Chem. 84, 304 (1972)

19) J.E. Baldwin; R.H. Fleming
Fortschr.Chem.Forsch. 15, 281 (1970)

20) Oliver J. Muscio Jr.; Thomas L. Jacobs
Tetrahedron Letters 1969, 2867

21) R. Huisgen
Angew.Chem. 80, 329 (1968)

22) W.J. Ball; S.R. Landor
Proc.Chem.Soc. 246 (1961)

23) H.N. Cripps; J.K. Williams; W.H. Sharkey
J.Amer.chem.Soc. 80, 751 (1958)

24) E.J. Moriconi; J.F. Kelly
J.Amer.chem.Soc. 88, 3657 (1966)

25) J.C. Martin; Ph.L. Carter; J.L. Chitwood
J.Org.Chemistry 36, 2225 (1970)

26) P.G. Gott; (Eastman Kodak Co.)
Französisches Patent 1.414.456 (1965)
Chem.Abstr. 64, 6523 (1966)

27) R.F. Bleiholder; Shechter H.
J.Amer.chem.Soc. 90, 2131 (1968)

28) B. Weinstein; A.H. Fenselau
J.Org.Chemistry 32, 2278 (1967)

29) W. Elser
Dissertation TH Stuttgart, 1965

30) B. Wetzel
Dissertation Universität München, 1970

31) H.-J. Müller
Dissertation Universität München, 1970

32) G. Hultzsch
Dissertation Universität München, 1970

33) R. Graf
Angew.Chem. 80, 179 (1968)

34) H. Bestian
Pure Appl.Chem. 27, 611 (1971)

35) K. Clauß
Liebigs Ann.Chem. 722, 110 (1969)

36) R. Graf
Liebigs Ann.Chem. 661, 111 (1963)

37) F. Effenberger; G. Kiefer
Angew.Chem. 79, 936 (1967)

38) G.A. Wildschut; Van Boom J.H.;
Lambert Brandsma; Josef F. Arens
Rec.Trav.Chim. 87, 1447 (1968)

39) D. Borrmann in Houben/Weyl
Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag
1968 Band 7/4

40) R. Scarpati; C. Santacroce, D. Sica
Gazz.chim.ital. 95, 302 (1965)

41) L.M. Jackman u. S. Sternhell
"Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry"
Pergamon Press, New York 1969, S. 91

42) R.F. Zürcher
in J.W. Emsley; J. Feeney; L.H. Sutcliffe
"Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy"
Pergamon Press 1967, Bd. 2, S. 234

43) Jean-Marie Conia u. Jean-Pierre Sandré
Bull.Soc.chim.France 1963, 744

44) R. Gompper
Angew.Chem. 81, 348 (1969)

45) R. Huisgen
Z.Chem. 81, 797 (1969)

46) E. Winterfeldt
Angew.Chem. 79, 389 (1967)

47) R.M. Acheson
in A.R. Katritzky "Advances in Heterocyclic Chemistry"
Academic Press, New York und London 1963, Bd. 1, S. 125

48) L.L. Muller; J. Homer
1.2-Cycloadditions Reactions, Interscience, New York, 1967

49) G.A. Wildschut, L. Brandsma u. J.F. Arens
Rec.Trav.Chim. 88, 1132 (1969)

50) H. Suhr
Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie,
Springer-Verlag, 1965

51) Bollinger, J. Martin; Brinich, Jean M. und Olah, George;
J.Amer.chem.Soc. 92, 4025 (1970)

52) R.W. Hoffmann
Angew.Chem. 84, 306 (1972)

53) H.-U. Wagner
persönliche Mitteilung, 1971

54) E. Heilbronner u. H. Bock
Das HMO-Modell und seine Anwendung I, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 256

55) R.W. Hoffmann; W. Schäfer
Angew.Chem. 82, 700 (1970)

56) J.M. Jackman u. G.Y. Sarkis
Bull.chem.Soc.Japan 42, 1174, (1964)

57) H.-D. Stachel
Chem.Ber. 95, 2166 (1962)

58) H.-D. Stachel
Chem.Ber. 95, 2172 (1962)

59) S. Proskov, H.E. Simmons, T.L. Cairns;
J.Amer.chem.Soc. 88, 5254 (1966)

60) U. Jersak
pers. Mitteilung (1972)

61) R.W. Hoffmann; W. Schäfer u. U. Bressel
Chem.Ber. 105, 2111 (1972)

62) H. Bredereck, F. Effenberger u. H.P. Beyerlin
Chem.Ber. 97, 3076 (1964)

63) H.G. Viehe u. Z. Janousek
Angew.Chem. 83, 615 (1971)

64) F. Dörr, J. Kotschy u. H. Kausen
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 69, 11 (1965)

65) L.M. Jackman
"Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"
Pergamon Press New York 1959 S. 44

66) G. Scheibe in "Optische Anregung organischer Systeme"
Verlag Chemie 1966 S. 109 und dort zit. Lit.

67) R. Gompper u. W. Elser
Angew.Chem. 79, 382 (1967)

68) C.U. Pittman jr.
Chem.Commun. 1969, 122

69) G.A. Olah, M. Calin
J.Amer.chem.Soc. 90, 4672 (1968)

70) G. Scheibe, C. Jutz, W. Seiffert u. D. Grosse
Angew.Chem. 76, 270 (1964)

71) R.O.C. Norman u. R. Taylor
Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds
Elsevier 1965 S. 287

72) H.S. Gutowsky u. C.H. Holm
J.chem.Phys. 25, 1228 (1956)

73) E. Heilbronner u. H. Bock
Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie 1968

74) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions
Special Publication No. 11 und No. 18
The Chemical Society London 1958 u. 1964

75) L.M. Trefonas, R.L. Flurry Jr., R. Majeste, A. Meyers u. R.F. Copeland
J.Amer.chem.Soc. 88, 2145 (1966)

76) H.G. Viehe
pers. Mitteilung an R. Gompper (1971)

77) R.L. Pruett, J.T. Barr, K.E. Rapp, C.T. Bahner, J.D. Gibson u. R.H. Lafferty
J.Amer.chem.Soc. 72, 3646 (1950)

78) O.W. Webster, W. Mahler u. R.E. Benson
J.Amer.chem.Soc. 84, 3678 (1962)

79) E. Grigat, R. Pütter u. E. Mühlbauer
Chem.Ber. 98, 3777 (1965)

80) D.H. Clemens, A.J. Bell, J.K.O'Brien
Tetrahedron Letters 1965, 3257

81) H.J. Bellamy
Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt 1966

82) H. Böhme u. G. Zinner
Liebigs Ann.Chem. 585, 142 (1954)

83) S. Detoni u. D. Hadzi
J.chem.Soc. (London) 1955, 3163

84) F. Wudl, D.A. Light u. D.J. Crain
J.Amer.chem.Soc. 89, 4099 (1967)

85) G. Barker, G.P. Ellis u. D.A. Wilson
Chem.Ind. 1970, 656

86) M. Quaedvlieg in Houben/Weyl
Methoden der organischen Chemie
Georg Thieme Verlag, 1955 Band 9, S. 282

87) T.F. Rutledge
Acetylenes and Allenes, Reinhold Book Corporation,
New York, Amsterdam, London 1969 u. dort zit. Lit.

88) H.J. Bestmann u. H. Hartung
Chem.Ber. 99, 1198 (1966)

89) P. Kurtz, H. Gold u. H. Disselnkötter
Liebigs Ann.Chem. 624, 1 (1959)

90) F. Maculec, R. Malachowski u. L. Manitius
Roczniki Chem. 8, 576 (1928)

91) T. Mukai u. K. Tonisawa
Rep.Tohoku Univ.Ser. 1.53, 81 (1970)

92) C.J.M. Stirling
J.chem.Soc. (London) 5857 (1964)

93) F. Arndt u. B. Eistert
Chem.Ber. 74, 423 (1941)

94) L. Horner u. H. Oediger
Chem.Ber. 91, 437 (1958)

95) S.K. Kumra, S.F. Darlow
Acta Cryst. 18, 98 (1965)

96) W.J. Middleton, R.E. Heckert, E.L. Little u. C.G. Krespane
J.Amer.chem.Soc. 80, 2783 (1958)

97) K. Alder, H.F. Rickert
Chem.Ber. 72, 1992 (1939)

98) K. Wallenfels
Chimia 20, 303 (1966)

99) B. Libis u. J.-P. Fleury
Bull.Soc.Chim.Fr. 1965

100) K. Friedrich
Angew.Chem. 79, 980 (1967)

101) P. Otto, L.A. Feiler, R. Huisgen
Angew.Chem. 80, 759 (1968)

102) A.A. Frost u. R.G. Pearson
"Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen"
Verlag Chemie Weinheim 1964

103) R.H. Hasek, J.C. Martin
J.Org.Chemistry 28, 1468 (1963)

104) H.U. Wagner und R. Gompper
Tetrahedron Letters 1970, 2819

105) H.D. Hartzler
J.Amer.chem.Soc. 83, 4990 (1961)

106) D. Wendisch in Houben/Weyl
"Methoden der organischen Chemie"
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1971, Band 4/3 S. 616 ff. u. d. zit. Lit.

107) N.C. Deno et al.
J.Amer.chem.Soc. 87, 3000 (1965)

108) P.v.R. Schleyer u. G. Van Dine
J.Amer.chem.Soc. 88, 2321 (1966)

109) C.U. Pittman u. G.A. Olah
J.Amer.chem.Soc. 87, 2998 (1965)

110) H.U. Wagner
pers. Mitteilung 1972

111) H.G. Viehe
pers. Mitteilung an R. Gompper 1971

112) T. Durst u. M.J.O'Sullivan
J.Org.Chemistry 35, 2043 (1970)

113) T.W. Doyle u. T.T. Conway
Tetrahedron Letters 1969, 1889

114) J.N. Shoolery
Varian Techn.Inform.Bull. 2, No. 3 (1959)

115) P. Goebel u. K. Clauß
Liebigs Ann.Chem. 722, 122 (1969)

116) R. Koester, S. Arora u. P. Binger
Angew.Chem. 81, 186 (1969)

117) R. Graf
Liebigs Ann.Chem. 661, 145 (1963)

118) E.F. Ullmann
J.Amer.chem.Soc. 81, 5386 (1959)

119) G. Kresze, W. Wucherpfennig
Angew.Chem. 79, 109 (1967)

120) M. Hanack u. T. Bäßler
Tetrahedron Letters 1971, 2171

121) G.A. Olah u. P.R. Clifford
J.Amer.chem.Soc. 93, 1261 (1971)

122) W. Kitching
Organometal.Chem.Rev. 3, 61 (1968)

123) Marvin L. Poutsma, Ibarbia, Pedroa
J.Amer.chem.Soc. 93, 440 (1971)

124) W.J. Middleton
J.Org.Chemistry 30, 1402 (1965)

125) D.J. Schuster u. J.D. Roberts
J.Org.Chemistry 27, 51 (1962)

126) M.S. Kharasch, A.T. Read u. F.R. Mayo
Chem.Ind. 57, 752 (1948)

127) C. Pascual, J.Meier u. W. Simon
Helv.Chim.Acta 49, 164 (1966)

128) S.J.Christol u. R.V. Barbour
J.Amer.chem.Soc. 90, 2832 (1968)

129) D.J. Carlsson u. K.U. Ingold
J.Amer.chem.Soc. 90, 7047 (1968)

130) John D. Roberts u. Marjorie C. Caserio
Basic Principles of Organic Chemistry
W.A. Benjamin Inc.New York, Amsterdam 1965, S. 58

131) K.B. Wiberg u. R.A. Fenoglio
J.Amer.chem.Soc. 90, 3395 (1968)

132) David S. Kobakoff, Eli Namanworth
J.Amer.chem.Soc. 92, 3234 (1970)

133) N.L. Bauld, J.D.Mc Dermed, C.E. Hudson, Y.S. Rim, J. Zoeller,
R.D. Gordon u. J.S. Hyde
J.Amer.chem.Soc. 91, 6666 (1969)

134) G.L. Closs, H.B. Killinger
J.Amer.chem.Soc. 87, 3265 (1965)

135) Stuart W. Staley
J.Amer.chem.Soc. 89, 1532 (1967)

136) E.L. Cochran, F.J. Adrian u. V.A. Bowers
J.chem.Physics 40, 213 (1967)

137) R.W. Fessenden u. R.H. Schuler
J.chem.Physics 39, 2147 (1963)

138) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel
Liebigs Ann.Chem. 560, 1 (1948)

139) R. Huisgen, F. Mietsch, G. Boche u. H. Seidl
Chem.Soc. (London) Spec.Publ. 19, 3 (1965)

140) L.A. Paquette, J.R. Malpass u. T.R. Barton
J.Amer.chem.Soc. 91, 4714 (1969)

141) R. Huisgen, W.E. Konz u. U. Schnegg
Angew.Chem. 84, 765 (1972)

142) W. Bunge
in Houben-Weyl-Müller "Methoden der organ.Chemie"
G. Thieme Verlag Stuttgart 1959, Band I/2 S. 765

143) A. Weissberger u. E.S. Proskauer
"Organic Solvents"
Interscience Publishers Inc. New York 1955

144) R. Black; H. Shaw; T.K, Walker
J.chem.Soc. (London) 1931, 272

145) S.-H. Dai u. W.R. Dolbier, Jr.
J.Amer.chem.Soc. 94, 3946 (1972)

146) W.R. Moore, P.D. Mogolesko, D.D. Traficante
J.Amer.chem.Soc. 94, 4754 (1972)

147) J.W. ApSimon, P.V. Demerco, D.W. Mathieson,
W.G. Craig, A. Karim, L. Saunders u. W.B. Whalley
Tetrahedron 26, 119 (1970)

148) Wayne C. Danen
J.Amer.chem.Soc. 94, 4835 (1972)

149) Daniel J. Pasto u. Albert Chen
J.Amer.chem.Soc. 93, 2562 (1971)

Lebenslauf

Am 6.11.1943 wurde ich als Sohn des leitenden Regierungsdirektors Kurt Lach und seiner Ehefrau Anna, geb. Menkens in Prag geboren. Im April 1945 flohen wir nach Bremen. Von 1950 bis 1956 besuchte ich dort die Grundschule und anschließend das Gymnasium an der Dechanatstraße.

Im Sommer 1956 siedelten wir nach Wiesbaden über, wo ich in die Leibnizschule eintrat, die ich im März 1963 mit dem Reifezeugnis verließ. Nach der Ableistung des Wehrdienstes begann ich im Wintersemester 1964 das Studium der Chemie an der Universität Marburg und legte dort im Juli 1966 das Vordiplom ab. Meine Studien setzte ich im Wintersemester desselben Jahres an der Universität München fort. Nach dem mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Juli 1968 begann ich unter Leitung von Prof. Dr. R. Gompper mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von Juli bis Dezember 1969 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprogramms tätig. Seit Januar 1970 verwalte ich eine wissenschaftliche Assistentenstelle am Institut für organische Chemie der Universität München.